



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08F 8/00, 20/06, C11D 3/37</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/59958</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)</p>											
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01781</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月23日(23.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平11/87919</td> <td>1999年3月30日(30.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/88061</td> <td>1999年3月30日(30.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/263536</td> <td>1999年9月17日(17.09.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願2000/11671</td> <td>2000年1月20日(20.01.00)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 松尾 茂(MATSUO, Shigeru)[JP/JP] 清野美勝(SEINO, Yoshikatsu)[JP/JP] 〒745-8691 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p>	特願平11/87919	1999年3月30日(30.03.99)	JP	特願平11/88061	1999年3月30日(30.03.99)	JP	特願平11/263536	1999年9月17日(17.09.99)	JP	特願2000/11671	2000年1月20日(20.01.00)	JP	<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平11/87919	1999年3月30日(30.03.99)	JP											
特願平11/88061	1999年3月30日(30.03.99)	JP											
特願平11/263536	1999年9月17日(17.09.99)	JP											
特願2000/11671	2000年1月20日(20.01.00)	JP											
<p>(54)Title: CROSSLINKED COPOLYMER OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACID AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, COPOLYMER OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACID, BIODEGRADABLE BUILDER, AND DETERGENT COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 不飽和カルボン酸系共重合体架橋物及びその製造方法、ならびに不飽和カルボン酸系共重合体、生分解性ビルダー及び洗剤組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A crosslinked carboxylic acid copolymer excellent in water absorption and biodegradability; a process for producing the crosslinked copolymer; an unsaturated carboxylic acid polymer having excellent detergency; a use of the polymer; a biodegradable builder; a detergent composition; and a dispersant. (1) The crosslinked copolymer is one obtained from monomer ingredients comprising an unsaturated monocarboxylic acid monomer and a specific amount of a quinone. (2) The unsaturated carboxylic acid polymer is either one having specific proton NMR spectrum absorption peaks and a specific number-average molecular weight and having the ability to trap calcium ions or one having a specific structure.</p>													

(57)要約

本発明は、吸水性と生分解性に優れたカルボン酸系共重合体架橋物及びその製造方法、さらに洗浄力に優れた不飽和カルボン酸重合体とその用途、さらには、生分解性ビルダー、洗剤組成物および分散剤に関するものである。(1) 不飽和モノカルボン酸系単量体及び特定量のキノン類からなる単量体成分からなる共重合体の架橋物、及び(2) 特定のプロトン核磁気共鳴スペクトル吸収ピーク、数平均分子量、カルシウムイオン捕捉能を有する不飽和カルボン酸重合体、又は特定の構造を有する不飽和カルボン酸重合体からなるものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TR	トルコ
BS	バハマ	GW	ギニア・ビサウ		旧ユーゴスラヴィア	TT	トリニダード・トバゴ
BT	ブータン	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TV	ツバル
CC	中央アフリカ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MW	モザンビーク	UG	ウガンダ
CH	スイス	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CK	カメロン	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CN	中国	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CV	キープロス	KP	朝鮮	PT	ポルトガル	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						

## 明 細 書

不飽和カルボン酸系共重合体架橋物及びその製造方法、ならびに不飽和カルボン酸系共重合体、生分解性ビルダー及び洗剤組成物

### 技術分野

本発明は、不飽和カルボン酸系共重合体架橋物、詳しくは、吸水性と生分解性に優れた不飽和カルボン酸系共重合体架橋物及びその製造方法に関する。また、新規な不飽和カルボン酸重合体、詳しくは洗淨力と生分解性に共に優れた性能を有する不飽和カルボン酸重合体とその用途、さらには、該重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー、洗剤組成物および分散剤に関する。

### 背景技術

吸水性樹脂は、自重の数十倍～数千倍の水分を吸収できる樹脂であり、生理用品、止水剤、土壌改良剤、保水剤、油水分離剤、汚水吸水剤など多分野にわたって使用されている。この吸水性樹脂は、使用後には土中に廃棄されたり、焼却処理がなされている。しかしながら、これらの処理においては分解されず残ったり、焼却後に強いアルカリ性となって焼却炉の損傷を引き起こす等の問題点を有している。その問題点を解決するために、各種の生分解性のある吸水性樹脂が提案されており、デンプン系樹脂、ヒアルロン酸系樹脂、ポリアスパラギン酸系架橋体、ポリグルタミン酸系架橋体が知られている。この中でも、特に生分解性に優れたものとして、ポリグルタミン酸系架橋体を挙げることができる（例えば、特開平6-322358号公報、特開平7-300563号公報、特開平10-251402号公報）。しかしながら、いずれも製造方法

が煩雑で効率が良くなかった。

本第一発明は、上記観点からなされたもので、吸水性と生分解性に優れたカルボン酸系共重合体架橋物およびそれを効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

また、従来、界面活性剤を主たる構成成分とする洗剤においては、界面活性剤の補助成分としてビルダーを配合することにより、洗浄能力を高めることが行われている。このビルダーとしては、水に添加した際にアルカリ性を示す無機化合物や、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体などが知られている。前者の例としては、ナトリウムまたはカリウムの炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ポリリン酸塩、ケイ酸塩およびゼオライトなどがあり、後者の例としては、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸などがある。

これらのビルダーの中では、洗浄効果、経済性及び作業性などの面から、リン酸塩、ポリリン酸塩及びゼオライトが多量に使用されている。しかしながら、リン酸塩やポリリン酸塩は、湖沼や河川の富栄養化の原因となり、また、ゼオライトは堆積するなど、環境保護の面で種々の問題を有している。

そこで、従来と同様にビルダーとしての性能、特にキレート能力（カルシウムイオン捕捉能）に優れたものであると同時に、環境保護の面から生分解性に優れていて、自然界に長期間残存することのない、いわゆる環境にやさしい、しかも経済的に有利なビルダーの開発が望まれている。

このような要請に応じて、特開平5-239127号公報においては、キレート能力と生分解性を共に有するビルダーとして使用するのに適した重合体として、生分解性を有する低分子量成分を含有する水溶性オリゴマー主鎖同士を、ポリエチレングリコール、クエン酸、酒石酸等の架

橋剤により、生分解可能なエステル基又はアミド基を介して結合させて分子量を増大させた架橋重合体を提案している。ところが、この架橋重合体は、低分子量化することで生分解性を高めているが、直鎖状のポリアクリル酸自体は生分解され難く、生分解の困難な高分子量の直鎖状ポリアクリル酸を少なからず含有することから、生分解性が十分に高いものではない。また、この架橋重合体の製造工程においても、オリゴマーを重合する工程と架橋する工程との２段階で行う必要があり、特定の架橋剤を用いる必要もあることから、製造工程が煩雑であるという難点を有している。

また、特開昭５０－８０３７７号公報においては、アクリル酸、アクロレインの重合体や、その変性物もしくは共重合体をビルダーとして使用することが提案されているが、キレート能力と生分解性のいずれについても十分でないという難点を有している。

そこで、キレート能力に優れるとともに高い生分解性を有するビルダー用に適した重合体と、その効率的な製造方法の開発が要望されている。

また、無機顔料分散剤の分野では、ポリアクリル酸ソーダなどが分散スラリー液の粘度低下や粘度安定性の向上のために用いられているが、ポリアクリル酸には生分解性がないことから、生分解性を有して長期間自然界に残存することがなく、しかも経済的に有利な分散剤の開発が望まれている。

本第二～第四発明は、キレート能力に優れかつ生分解性を有するビルダーとして用いるのに適した不飽和カルボン酸重合体と、該重合体からなる洗剤用ビルダー、洗剤組成物および分散剤を提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

本発明者は鋭意研究の結果、不飽和モノカルボン酸系単量体及びキノン類からなる単量体成分から導かれる特定の不飽和カルボン酸系共重合体の架橋物を見出し本第一発明を完成したものである。

すなわち、本第一発明の要旨は下記の通りである。

(1) 不飽和モノカルボン酸系単量体及びキノン類からなる単量体成分から導かれる共重合体の架橋物であって、該共重合体中にキノン類を1～10モル%含有することを特徴とする不飽和カルボン酸系共重合体架橋物。

(2) 不飽和モノカルボン酸系単量体が、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩である上記(1)記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物。

(3) キノン類が、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、アントラキノール、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノンおよびそれらに置換基を有する化合物から選ばれる少なくとも一種である上記(1)又は(2)に記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物。

(4) 不飽和カルボン酸系共重合体架橋物が生分解性吸水性樹脂である上記(1)～(3)のいずれかに記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物。

(5) 不飽和モノカルボン酸系単量体、キノン類及び架橋剤を水溶媒中で、開始剤の存在下加熱して不飽和カルボン酸系共重合体架橋物を製造する際、全単量体に対して1～10モル%のキノン類を存在させることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物の製造方法。

(6) 架橋剤が一分子中にカルボキシル基と反応しうる二個以上の水酸基、アミノ基又は不飽和基を有する水溶性化合物である上記(5)記載

の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物の製造方法。

また、本発明者らは、特定の化学構造を有する不飽和カルボン酸重合体が、水溶性を有し、キレート能力に優れ、かつ生分解性を有することを見出し、さらに、この重合体がビルダーや、洗剤用組成物、分散剤として有用性が高いことを見出し、かかる知見に基づいて本第二～第四発明を完成するに至った。

すなわち、本第二発明の要旨は、下記のとおりである。

〔1〕 (a) プロトン核磁気共鳴スペクトルによる測定において、少なくとも  $\delta 6.4 \sim 7.5$  ppm および  $\delta 1.0 \sim 3.2$  ppm に吸収ピークを有し、 $\delta 1.0 \sim 3.2$  ppm の吸収ピークの積算値に対する  $\delta 6.4 \sim 7.5$  ppm の吸収ピークの積算値の比が、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 0.3$  の範囲にあり、(b) 数平均分子量が  $500 \sim 1,000,000$  であり、(c) 水溶性を有するとともに、(d) カルシウムイオン捕捉能が  $150 \text{ mg CaCO}_3 / \text{g}$  以上である不飽和カルボン酸重合体。

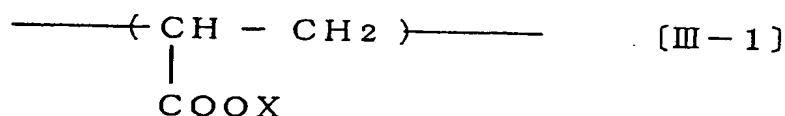
〔2〕 前記〔1〕に記載の不飽和カルボン酸重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー。

〔3〕 前記〔1〕に記載の不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を構成成分として含有する洗剤組成物。

〔4〕 前記〔1〕に記載の不飽和カルボン酸重合体をアルカリで中和した重合体からなる分散剤。

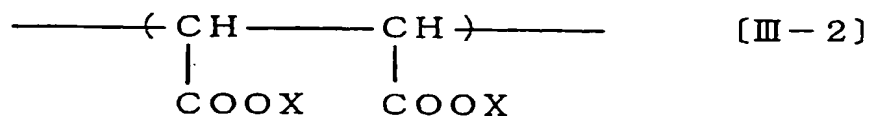
また、本第三発明の要旨は、下記のとおりである。

〔1〕 (A) 下記一般式〔Ⅲ-1〕、



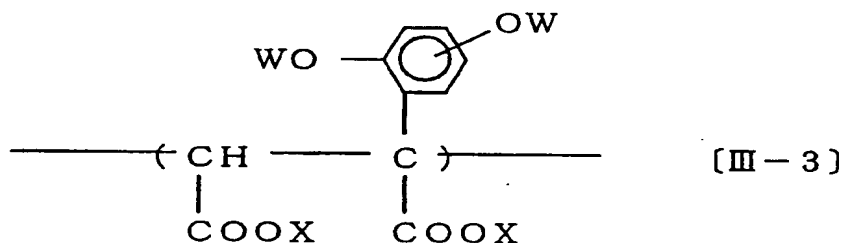
〔式〔Ⅲ－１〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位（a）30～99モル%、

（B）下記一般式〔Ⅲ－２〕、

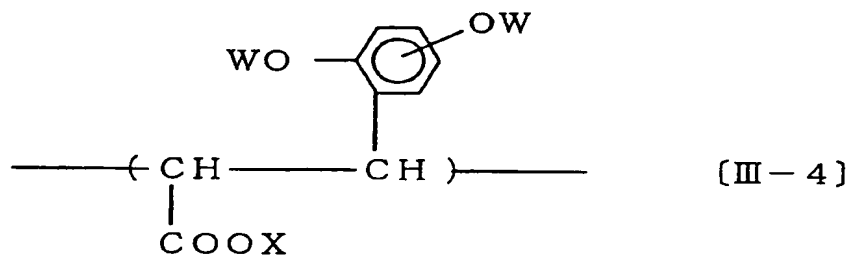


〔式〔Ⅲ－２〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位（b）0～69.9モル%、

（C）下記一般式〔Ⅲ－３〕、

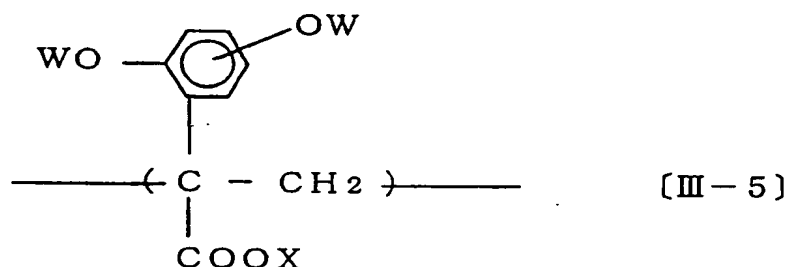


〔式〔Ⅲ－３〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（c）と、下記一般式〔Ⅲ－４〕、



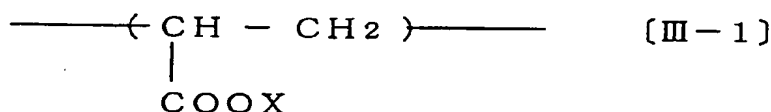


〔式〔Ⅲ－４〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（d）および下記一般式〔Ⅲ－５〕、



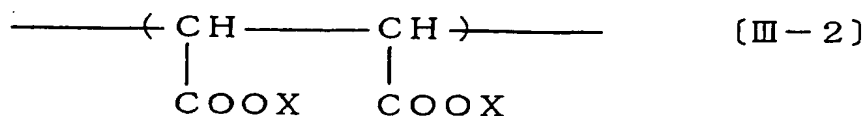
〔式〔Ⅲ－５〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（e）の合計0.1～50モル%の構造単位からなり、かつ、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体。

〔２〕（A）下記一般式〔Ⅲ－１〕、



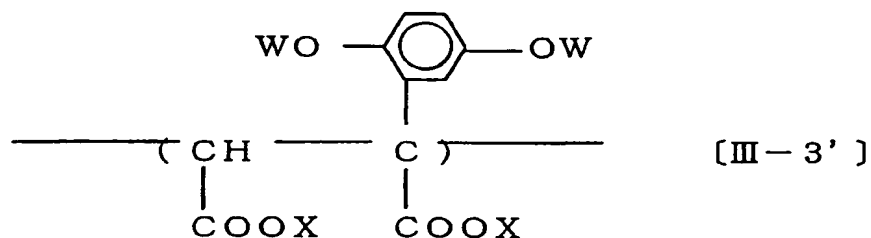
〔式〔Ⅲ－１〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位（a）30～99モル%、

（B）下記一般式〔Ⅲ－２〕、

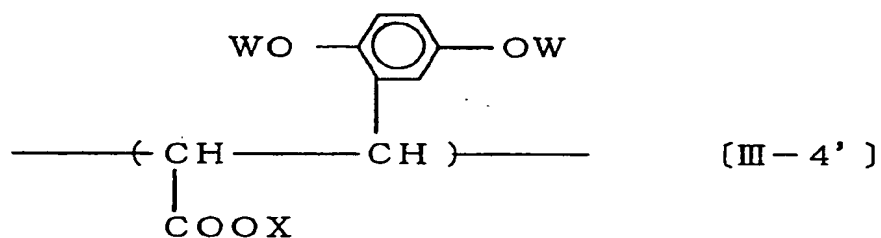


〔式〔Ⅲ－２〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位（b）0～69.9モル%、

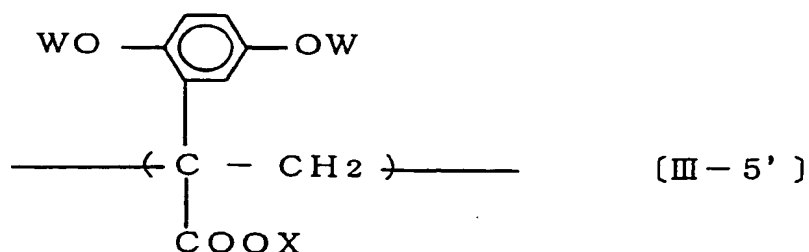
（C）下記一般式〔Ⅲ－３′〕、



〔式〔Ⅲ－３′〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（c′）と、下記一般式〔Ⅲ－４′〕、



〔式〔Ⅲ－４′〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（d′）および下記一般式〔Ⅲ－５′〕、



〔式〔III-5'〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（e'）の合計0.1～50モル%の構造単位からなり、かつ、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体

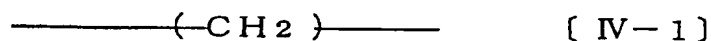
〔3〕前記〔1〕又は〔2〕に記載の不飽和カルボン酸重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー。

〔4〕前記〔1〕又は〔2〕に記載の不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を構成成分として含有する洗剤組成物。

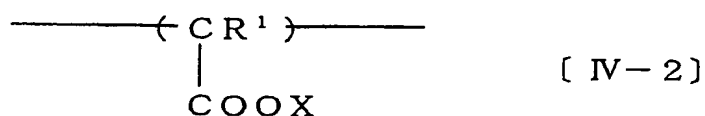
〔5〕前記〔1〕又は〔2〕に記載の不飽和カルボン酸重合体をアルカリで中和した重合体からなる分散剤。

本第四発明の要旨は、下記のとおりである。

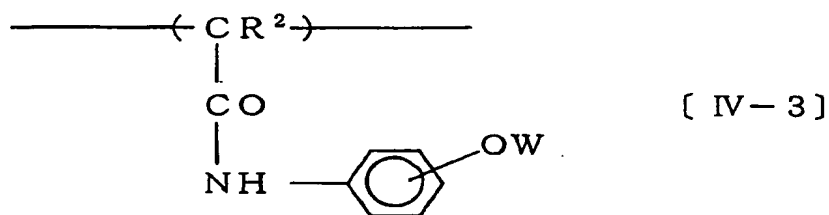
〔1〕（A）下記式〔IV-1〕、



で表される繰返し単位（a）と、（B）下記一般式〔IV-2〕、

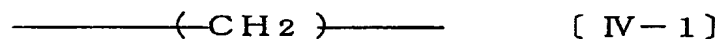


〔式〔IV-2〕中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を示し、 $X$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す。〕で表される繰返し単位（b）および（C）下記一般式〔IV-3〕、

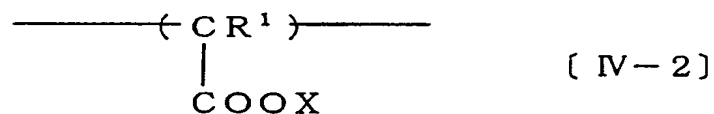


〔式〔IV-3〕中、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を示す。 $W$ は水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（c）を有するとともに、該繰返し単位（c）で表される構成単位を全構成単位に対して0.25～50モル%含有してなり、かつ、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体。

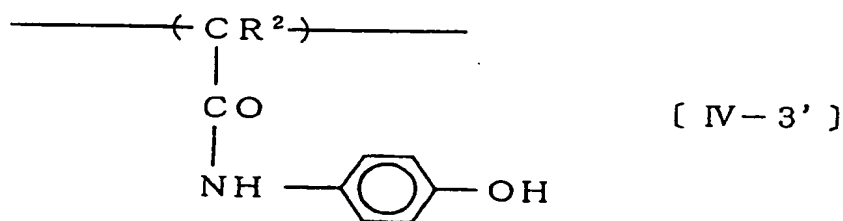
〔2〕（A）下記式〔IV-1〕、



で表される繰返し単位（a）と、（B）下記一般式〔IV-2〕、

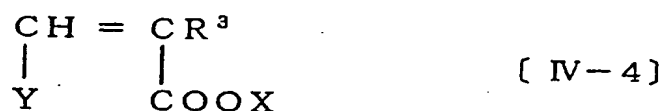


〔式〔IV-2〕中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を示し、 $X$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す。〕で表される繰返し単位（b）および（C）下記一般式〔IV-3'〕、

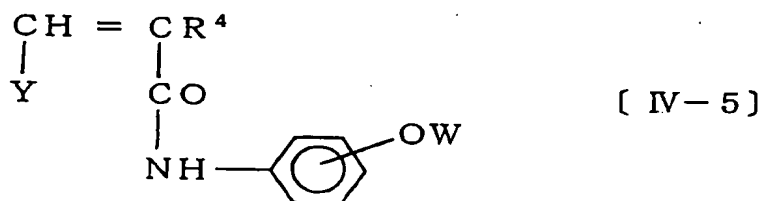


〔式〔IV-3'〕中、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基を示す。〕で表される繰返し単位（c'）を有するとともに、該繰返し単位（c'）で表される構成単位を全構成単位に対して0.25～50モル%含有してなり、かつ、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体。

〔3〕下記一般式〔IV-4〕、



〔式〔IV-4〕中、 $\text{R}^3$ は水素原子またはメチル基を示し、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Yは水素原子または $\text{COOX}$ 基を示す。〕で表される不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸塩の1種または2種以上と、下記一般式〔IV-5〕、



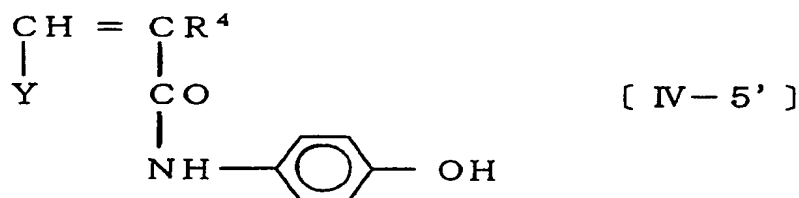
〔式〔IV-5〕中、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基を示し、Yは水素原子または $\text{COOX}$ 基（但し、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す）を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を

示す。) で表される不飽和化合物を、重合開始剤の存在下に共重合する前記〔1〕に記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

〔4〕下記一般式〔IV-4〕、



〔式〔IV-4〕中、 $\text{R}^3$ は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{X}$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、 $\text{Y}$ は水素原子または $\text{COOX}$ 基を示す。) で表される不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸塩の1種または2種以上と、下記一般式〔IV-5'〕、



〔式〔IV-5'〕中、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{Y}$ は水素原子または $\text{COOX}$ 基(但し、 $\text{X}$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す)を示す。) で表される不飽和化合物を、重合開始剤の存在下に共重合する前記〔2〕に記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

〔5〕前記〔1〕又は〔2〕に記載の不飽和カルボン酸重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー。

〔6〕前記〔1〕又は〔2〕に記載の不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を構成成分として含有する洗剤組成物。

〔7〕前記〔1〕又は〔2〕に記載の不飽和カルボン酸重合体をアルカ

リで中和した重合体からなる分散剤。

#### 図面の簡単な説明

図Ⅱ-1～図Ⅱ-4は、それぞれ実施例Ⅱ-1～実施例Ⅱ-4において得られた不飽和カルボン酸重合体の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル図である。

図Ⅲ-1及び図Ⅲ-2は、それぞれ実施例Ⅲ-1～実施例Ⅲ-2において得られた不飽和カルボン酸重合体の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル図である。

図Ⅳ-1～図Ⅳ-3は、それぞれ実施例Ⅳ-1～実施例Ⅳ-3において得られた不飽和カルボン酸重合体の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

##### [第一発明]

以下、この項において、単に「本発明」と呼ぶことがある。

本発明のカルボン酸系共重合体架橋物は、上記の如く不飽和モノカルボン酸系単量体及びキノン類からなる単量体成分から導かれる共重合体の架橋物であって、該共重合体中にキノン類を1～10モル%、好ましくは2～7モル%含有することを特徴とする。キノン類の量が少なすぎると、生分解性が悪く、多すぎると、吸水性に劣ることがある。

次に、不飽和カルボン酸系共重合体架橋物の製造方法について述べる。

不飽和モノカルボン酸系単量体、キノン類及び架橋剤を、開始剤の存在下加熱してポリカルボン酸重合体架橋物を製造する際、全単量体に対して1～10モル%（好ましくは2～7モル%）のキノン類を存在させることを特徴とする。操作としては、不飽和モノカルボン酸系単量体の水溶液にキノン類と架橋剤を混ぜこみ、これに開始剤を加えて加熱攪拌

を行い重合反応を行わせ、その後100℃以上に加熱して架橋・脱水反応を行わせる。

ここで、不飽和モノカルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸あるいはそれらの塩、すなわち、それらの酸の1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミンによる部分中和物もしくは完全中和物又はこれらの混合物を挙げることができる。1価金属として、Na, Kを、2価金属として、Mg, Ca, Ba, Znを挙げることができる。また有機アミンとして、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類、ピリジン類などを挙げることができる。中でも、アクリル酸及びアクリル酸の塩が好ましい。

一方、単量体のキノン類は、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、アントラキノール、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノンおよびそれらに置換基を有する化合物から選ばれる少なくとも一種である。該置換基としては、アルキル基、スルホン酸基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基などを挙げることができる。以上のキノン類の中で、ハイドロキノン、p-ベンゾキノンが好ましい。

上記、二つの単量体の仕込み量については、不飽和モノカルボン酸系単量体90～99モル%（好ましくは93～98モル%）に対して、キノン類は1～10モル%（好ましくは2～7モル%）である。また、この反応は水溶媒中で行われる。その場合、水1リットルに対して、全単量体は1～16モル使用される。

架橋剤としては、一分子中にカルボキシル基と反応しうる二個以上の



水酸基、アミノ基又は不飽和基を有する水溶性化合物が使用される。具体的には、水酸基を有するものとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン等を挙げることができる。アミノ基を有するものとして、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等を挙げることができる。不飽和基を有するものとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、N, N-メチレンビスアクリルアミド等を挙げることができる。それらの架橋剤の好ましい量は、全単量体100重量部に対して0.0005~20重量部である。この範囲内にあれば、十分に吸水性を有する樹脂となる。逆に、0.0005重量部未満の少ない量では架橋密度が小さすぎて、吸水後の水分保持能力を有しないおそれがある。

さらに、本発明では、重合後、ゲルを切断した際、切断された破片同士が溶着することや、べとつきを避けるために非イオン系界面活性剤又は陰イオン系界面活性剤を重合系に添加することが好ましい。その界面活性剤として、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェノールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアシルエステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ショ糖脂肪酸エステル、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンサルフェートなどを挙げることができる。その使用量は全単量体100重量部に対して0.01~10重量部である。

重合反応に用いられる開始剤は、通常の水溶性ラジカル発生剤であれば特に制限はない。例えば、過硫酸アンモン、過硫酸カリ、過酸化水素等を挙げることができ、またこれらと亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸、第一鉄塩等の還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤も用いられる。開始剤の使用量は全単量体100重量部に対して0.001～5重量部、還元剤の使用量は全単量体100重量部に対して0.00001～5重量部である。

重合反応は、40～120℃で1～20時間行わせる。また、架橋・脱水反応は、60～200℃、あるいは100～200℃で1～10時間行わせる。

このように本発明で得られたカルボン酸系共重合体架橋物は、粉末化したのち主に吸水性樹脂として使用される。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

#### 〔実施例 I-1〕

攪拌装置、熱電対及び還流冷却器を備えた容量500ミリリットルのセパラブルフラスコにアクリル酸72.0g、水酸化ナトリウム30.0g、水60.0gを入れて室温で攪拌した。次いで、ヒドロキノン5.5g、グリセリン500mg、塩化第一鉄4水和物15mgを入れ、均一溶液とした後、80℃のオイルバスで加熱しながら過酸化水素300mgを含む水溶液40.0gを3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間同じ温度で加熱を続けた。重合反応終了後、生成物の一部をステンレス製のバットに入れカッターで細かく切断した。これを180℃で90分間乾燥させて架橋・脱水反応を行わせヒドロキノンを有するポリアクリル酸アルカリ金属塩架橋物を得た。得られた架橋物を振動式粉碎器で粉体とした。この粉体0.2gを不織布のティーバック式

袋に均一に入れ、0.9重量%食塩水に浸漬し、3分後及び5分後の重量を測定した。ティーバッグ式袋のみの重量をブランクとし、下記の式に従って架橋物の膨潤倍率を求めた。

膨潤倍率 =  $\frac{[\text{吸収後の重量 (g)} - \text{ブランク (g)}]}{\text{粉体の重量 (g)}}$

また、同様にして脱イオン水に浸漬した時の膨潤倍率も求めた。次に、架橋体の粉体の1%分散液の粘度をB型粘度計(25℃、12rpm)で測定した。結果を第I-1表に示す。

尚、表中、「実施例I-1」については、便宜上、「実施例1」と記してある。比較例についても同様である。以下同様である。

#### [実施例I-2]

攪拌装置、熱電対及び還流冷却器を備えた容量500ミリリットルのセパラブルフラスコにアクリル酸72.0g、水酸化ナトリウム30.0g、水60.0gを入れて室温で攪拌した。次いで、ハイドロキノン5.5g、グリセリン500mg、塩化第一鉄4水和物15mg、さらに界面活性剤としてポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル5.1gを入れ、均一溶液とした後、80℃のオイルバスで加熱しながら過酸化水素300mgを含む水溶液40.0gを3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間同じ温度で加熱を続けた。重合反応終了後、生成物の一部をステンレス製のバットに入れカッターで細かく切断した。これを180℃で90分間乾燥させて架橋・脱水反応を行わせハイドロキノンを含むポリアクリル酸アルカリ金属塩架橋物を得た。得られた架橋物を振動式粉碎器で粉体とした。この粉体0.2gを不織布のティーバック式袋に均一に入れ、0.9重量%食塩水に浸漬し、3分後及び5分後の重量を測定した。実施例I-1と同様に膨潤倍率を求めた。また、同様にして脱イオン水に浸漬した時の膨潤倍率も求めた。次に、架橋体の粉体の1%分散液の粘度をB型粘度計(25℃、12rpm)で

測定した。結果を第 I - 1 表に示す。

〔実施例 I - 3 ~ I - 8〕

第 I - 1 表に示した架橋剤及び界面活性剤を使用して実施例 I - 1 又は I - 2 と同様に実施した。結果を表 I - 1 に示す。

〔実施例 I - 9 ~ I - 12〕

実施例 I - 1 ~ I - 4 で得られた架橋・脱水前の重合体を厚み 5 mm のシートとし、これを 180℃ 30 分間乾燥させた。これを下水処理場から採取した活性汚泥 1,000 重量 ppm の水溶液に入れ、空気を曝気しながら 28 日間生分解性試験を行った。28 日後シートを取り出し乾燥させたのち重量を測定し、この重量の差から生分解率を算出した。結果を第 I - 2 表に示す。

〔実施例 I - 13〕

攪拌装置、熱電対及び還流冷却器を備えた容量 500 ミリリットルのセパラブルフラスコにアクリル酸 72.0 g、水酸化ナトリウム 30.0 g、水 60.0 g を入れて室温で攪拌した。次いで、ハイドロキノン 5.5 g、N, N-メチレンビスアクリルアミド 0.154 g、塩化第一鉄 4 水和物 15 mg を入れ、均一溶液とした後、80℃ のオイルバスで加熱しながら過酸化水素 300 mg を含む水溶液 40.0 g を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間同じ温度で加熱を続けた。重合反応終了後、生成物の一部をステンレス製のバットに入れカッターで細かく切断した。得られた架橋物を振動式粉砕器で粉体とした。この粉体 0.2 g を不織布のティーバック式袋に均一に入れ、0.9 重量% 食塩水に浸漬し、3 分後及び 5 分後の重量を測定した。ティーバック式袋のみの重量をブランクとし、前記の式に従って架橋体の膨潤倍率を求めた。また、同様にして脱イオン水に浸漬した時の膨潤倍率も求めた。次に、架橋体の粉体の 1% 分散液の粘度を B 型粘度計 (25℃、12 r

p m) で測定した。結果を第 I - 1 表に示す。さらに実施例 I - 9 ~ I - 12 と同様にして生分解性試験を実施した。結果を第 I - 2 表に示す。

第 I - 1

実施例	架橋剤 (添加量 <sup>*1</sup> )	界面活性剤 (添加量 <sup>*1</sup> )	膨潤倍率 (脱イオン水)		膨潤倍率 (食塩水)		粘度 (CPS)
			3分	5分	3分	5分	
1	グリセリン (5)	なし	127	142	27	31	5,400
2	グリセリン (5)	ツウイーン60 <sup>*2</sup> (5)	242	254	44	48	19,900
3	ベンザレスリトール (5)	ツウイーン60 <sup>*2</sup> (5)	199	210	41	43	18,600
4	ベンザレスリトール (3)	なし	153	161	30	30	6,100
5	グリセリン (3)	ツウイーン60 <sup>*2</sup> (5)	244	249	49	54	18,700
6	ソルビット (5)	なし	129	146	24	26	5,900
7	グリセリン (3)	なし	141	155	21	23	6,300
8	グリセリン (3)	DBS <sup>*3</sup> (2)	233	243	47	53	14,300
13	N,N-ジメチルアミン (0.1)	なし	324	346	52	53	19,800

(注) \*1 : 全単量体に対する割合 (重量%)

\*2 : ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル

\*3 : ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

## 第 I - 2

実施例	使用した架橋物	生分解率 (%)
9	実施例 1	26
10	実施例 2	21
11	実施例 3	34
12	実施例 4	28
13	実施例 13	22

## 〔第二発明〕

以下、この項において、単に「本発明」と呼ぶことがある。

本発明の不飽和カルボン酸重合体は、(a) プロトン核磁気共鳴スペクトルによる測定において、少なくとも  $\delta 6.4 \sim 7.5$  ppm および  $\delta 1.0 \sim 3.2$  ppm に吸収ピークを有し、かつ  $\delta 1.0 \sim 3.2$  ppm の吸収ピークの積算値に対する  $\delta 6.4 \sim 7.5$  ppm の吸収ピークの積算値の比が、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 0.3$  の範囲にあり、(b) 数平均分子量が  $500 \sim 1,000,000$  であって、(c) 水溶性を有するとともに、(d) カルシウムイオン捕捉能が  $150 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$  以上の性能を有している。

そして、この不飽和カルボン酸重合体のプロトン核磁気共鳴スペクトルにおける  $\delta 1.0 \sim 3.2$  ppm の吸収ピークの積算値に対する  $\delta 6.4 \sim 7.5$  ppm の吸収ピークの積算値の比が、 $2.2 \times 10^{-3}$  未満のものでは、生分解性の十分に高いものが得られないことがあり、またこの比の値が  $0.3$  を超えるものでは、カルシウムイオンの捕捉能力が低下することがある。したがって、上記 2 つの吸収ピークの積算値の比が、上記の範囲内である不飽和カルボン酸重合体が好ましいのである。該吸

収ピークの積算値の比として、さらに好ましいのは、 $2 \times 10^{-3} \sim 0.2$ の範囲内である。

また、この不飽和カルボン酸重合体の数平均分子量については、 $500 \sim 1,000$ 、 $000$ の範囲、好ましくは $1,000 \sim 100,000$ の範囲、さらに好ましくは $1,000 \sim 50,000$ の範囲であり、この数平均分子量が $500$ 未満であると、これをビルダーとして用いる際に、キレート能力が十分に得られず、一方、これが $1,000,000$ を超えるものでは、生分解性の低下を招くようになる。したがって、この不飽和カルボン酸重合体の数平均分子量は、上記の数値範囲内の値を有するようにしてある。

つぎに、本発明の不飽和カルボン酸重合体の製造法については、下記一般式〔II-1〕、



〔式〔II-1〕中のXは、水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Yは、水素原子または $\text{COOX}$ 基を示し、Rは、水素原子またはメチル基を示す。〕で表される不飽和カルボン酸またはその塩と、キノン類を、重合開始剤の存在下に共重合する方法によることができる。

そして、上記一般式〔II-1〕で表される不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが好適に用いられ、これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。この不飽和カルボン酸として2種以上を混合して用いる場合、例えば、マレイン酸 $0 \sim 60$ モル%に対して、アクリル酸を

30～99.5モル%の割合で混合して用いることができる。また、これら不飽和カルボン酸はその無水物であってもよい。さらにその塩としては、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩が用いられる。さらに、これら不飽和カルボン酸には、これらと共重合可能な不飽和化合物を、その含有割合が1～30重量%の範囲内で添加してもよい。このような不飽和化合物としては、例えば、アクロレイン、ビニルアセテート、アクリル酸アルキルエステル、マレイン酸ハーフエステルなどが挙げらる。

また、キノン類としては、p-ヒドロキシフェノール、o-ヒドロキシフェノール、m-ヒドロキシフェノール、2-メトキシヒドロキノン、テトラメチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、o-ベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノン、アントラキノン、メトキノンなどを用いることができる。これらの中でも、p-ヒドロキシフェノールおよびp-ベンゾキノンが特に好ましい。

さらに、上記不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類との反応を行う際に用いる重合開始剤としては、例えば、過酸化水素と還元剤とを組合せたものや、過カルボン酸、過マレイン酸などが用いられる。ここで用いられる還元剤としては、鉄イオン、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、アスコルビン酸、サッカリンなどが好ましい。これら重合開始剤の使用割合は、原料の単量体の全量に対して、0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%である。

また、この重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィドなどを用いてもよい。そして、これらアゾ系重合開始剤を用いる場合には、その使用割合は、原料単量体の全量に対して、



0. 1～10重量%、好ましくは0. 5～5重量%である。これら重合開始剤の使用割合が上記範囲未満であると、十分に高い収率が得られないことがあり、また上記範囲を超えて用いても、それに見合う効果は得られないからである。

また、これら不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類との反応を行う際に、下記一般式〔Ⅱ-2〕、



〔式〔Ⅱ-2〕中のZは水酸基またはアミノ基を示し、pは1～6の整数である。〕で表される連鎖移動剤を用いてもよい。このような連鎖移動剤の具体例としては、例えば、メルカプトエチルアルコール、メルカプトプロピルアルコール、メルカプトブチルアルコール、アミノエタンチオールなどが挙げられる。これら化合物の中でも、メルカプトエチルアルコールがとくに好適である。そして、この連鎖移動剤の使用量は、原料単量体の全量に対して、通常0. 5～20重量%、あるいは1～20重量%、好ましくは1～15重量%、あるいは3～15重量%の範囲とする。この添加量が0. 5重量%未満では、その添加効果が不充分であり、また20重量%を超えると、得られる重合体のキレート能力が不充分となることがあるからである。

この不飽和カルボン酸重合体の製造にあたっては、通常、無溶媒または水溶媒を用いる。溶媒として、非水溶媒を用いてもよい。この非水溶媒としては、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、酢酸エチル、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサンなどが用いられる。この反応では、水溶媒において重合するのが好ましいが、非水溶媒を用いる場合には、アセトンが好ましい。

そして、この場合の反応条件は、大気圧 $\sim 10 \text{ kg/cm}^2$  (G)、好ましくは大気圧 $\sim 5 \text{ kg/cm}^2$  (G)において、 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲から適宜選定することができる。重合時間については、原料化合物の種類や重合温度により左右されるが、通常、10分間 $\sim 20$ 時間、好ましくは1 $\sim 10$ 時間である。

このようにして得られた不飽和カルボン酸重合体からなる本発明の生分解性ビルダーは、水溶性が良好でキレート能力に優れるとともに、生分解性を有し、洗浄剤ビルダーとして好適に用いることができる。

また、この不飽和カルボン酸重合体を界面活性剤と併用することによって、生分解性を有する洗剤組成物を得ることができる。このような界面活性成分としては、例えば陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを用いることができる。

この洗剤組成物における上記ビルダーと界面活性剤の配合割合は、洗剤組成物の全量に対して、両者共10 $\sim 50$ 重量%とすることが好ましく、残部は酵素、漂白剤、無機系ビルダー（例えばゼオライト、炭酸ナトリウム）などを適宜配合してなるものが好適に用いられる。

上記の陰イオン性界面活性剤としては、例えば脂肪酸石ケン、アルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩などが好適に用いられる。

また、陽イオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族四級

アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩などが好適である。

さらに、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキシドなどが好ましい。

そして、両性界面活性剤としては、例えばカルボキシベタイン型化合物、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタインなどが好適である。

また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、常法によりアルカリ、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液で中和することによって、不飽和カルボン酸単量体を主鎖とする数平均分子量が1,000～100,000の親水性重合体として得られる。この重合体は、その化学構造から生分解性に優れているので、紙などのコーティング剤に用いられる炭酸カルシウム、クレイなどの無機顔料用の環境負荷の小さい分散剤として有用性の高いものである。

このようなコーティング剤を調製するにあたっては、炭酸カルシウムやクレイなどの無機顔料100重量部に対して、この分散剤を0.05～2.0重量部の割合で添加し、これを水中に分散することにより得ることができる。そして、この分散剤を用いることによって、コーティング剤を低粘度でしかも高流動性にすることができる。この場合、分散剤

を単独で用いてもよいし、これに他の配合剤、例えばポリビニルアルコールなどを併用してもよい。

また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、キレート能力に優れることから、冷却水系、ボイラー水系等の装置におけるスケールの付着防止剤としても有用性の高いものである。

つぎに、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。下記の実施例においては、重合体の数平均分子量、 $^1\text{H}$ -NMR、カルシウムイオン捕捉能、生分解率、洗浄力および分散性を、以下の方法により求めた。

#### (1) 数平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、ポリアクリル酸を標準物質として測定した。

測定条件としては、日本分光社製：GPC-900装置〔検出器：内蔵示差屈折計、カラム：Shodex Asahipak (GF-7M HQおよびGF-310 HQ)〕を用い、移動相はアセトニトリル/1ミリモル濃度の $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ および7ミリモル濃度の $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  = 3/7、カラム温度40℃、流速0.7ミリリットル/分間、注入量200マイクロリットルとした。

#### (2) $^1\text{H}$ -NMR

日本電子社製：GX-270装置を用い、重水の溶媒で重合体濃度を5%未満とした溶液を直径5mmの試験管に入れ、室温、270MHz、NONモードにて、50回の積算により行った。

#### (3) カルシウムイオン捕捉能

200ミリリットルのビーカーに、精秤した重合体20mgを入れ、さらに塩化カルシウム0.1規定、塩化カリウム0.1規定、アンモニア0.4規定とを含有するCaイオン濃度40ppmの水溶液100g

を入れて溶解し、この水溶液中の二価のCaイオン濃度を、Caイオン電極を用いて測定した。そして、重合体1gによって捕捉されるCaCO<sub>3</sub>に換算し、Ca<sup>2+</sup>捕捉能 (mg・CaCO<sub>3</sub>/g) として表した。

#### (4) 生分解率

生分解率の測定は、JIS規格K6950に準じて、重合体の活性汚泥による28日間の分解率を測定し、TOC (全有機炭素量) から算出した。

#### (5) 洗浄力

人工汚垢として、下記組成のものを調製した。

有機汚垢成分	69.7重量部
焼成粘度	29.8重量部
カーボンブラック	0.5重量部

上記有機汚垢成分は、下記物質を所定割合で含有するものを使用した。

オレイン酸	28.3重量部
トリオレイン	15.6重量部
コレステロールオレイン	12.2重量部
流動パラフィン	2.5重量部
スクワレン	2.5重量部
コレステロール	1.6重量部
ゼラチン	7.0重量部

計	69.7重量部
---	---------

つぎに、この人工汚垢を用い、水溶媒系湿式法にて清浄布から汚染布を作成し、これを5cm×5cmに裁断して、反射率が38～43%のものを作製し、洗浄前の表面反射率を測定後、下記条件において洗浄試験を行った。

試験機	Terg-0-Tometer
-----	----------------

回転数	1 2 0 r p m
水の硬度	9 0 p p m (C a C O 3 換算)
洗液量	9 0 0 ミリリットル
洗浄温度	3 0 ℃
洗剤濃度	0 . 0 6 7 %
浴比	3 0 倍
洗浄時間	1 0 分間
すすぎ時間	3 分を 2 回
乾燥	濾紙にはさんでアイロン乾燥

ついで、洗浄後の布（洗浄布）の表面反射率を測定し、次式から洗浄力を求めた。

$$\text{洗浄力 (\%)} = \frac{\text{汚垢布の } K/S - \text{洗浄布の } K/S}{\text{汚垢布の } K/S - \text{清浄布の } K/S} \times 100$$

〔この式において、 $K/S = (1 - R)^2 / 2R$  (Kubelka-Munk の式) であり、 $R$ は、布の表面反射率を示す。〕

#### (6) 分散能

重合体濃度 1 0 重量 p p m、活性白土 1 重量%の水溶液 1 0 0 ミリリットルを 1 0 分間攪拌し、1 0 0 ミリリットルメスシリンダーに入れて、1 4 時間静置した。その後、上澄み液 5 ミリリットルを採取して、4 0 0 n m の吸光度を測定して、分散能とした。

#### 〔実施例 II - 1〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量 1 0 0 ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸 5 . 8 8 g と、水 9 g に水酸化ナトリウム 4 . 8 g を溶解させた水溶液を入れた。つぎに、これにアクリル酸 4 . 3 g を加え、さらに、ヒドロキノン 0 . 6 4 g を加えた。そして、これに過

酸化水素と組み合わせて用いる還元剤として塩化第一鉄・4水和塩を塩化第一鉄換算で30mgを添加し、60℃に昇温した。

つぎに、この反応液に、60重量%濃度の過酸化水素水3.4gを15分間かけて、攪拌下に滴下した。滴下終了後、さらに3時間、60℃において攪拌しながら反応を行った。反応終了後、凍結乾燥により、不飽和カルボン酸重合体13.9g（収率：95%）を得た。

ここで得られた不飽和カルボン酸重合体は、前記の $^1\text{H-NMR}$ による測定結果より、 $\delta 1.0\sim 3.2\text{ ppm}$ の領域のピークの積算値に対する、 $\delta 6.4\sim 7.5\text{ ppm}$ の領域のピークの積算値の比が、0.019であった。そして、この比の値から算出した、この不飽和カルボン酸重合体中のヒドロキノン残基からなる構造単位の含有割合は、5モル%であった。また、この重合体の数平均分子量は、2,100であり、重量平均分子量は、2,900であった。

つぎに、この重合体につき、前記の方法により測定したカルシウム捕捉能は、210mg/gであり、また、生分解率は85%であった。

これら測定結果を、第II-1表に示す。尚、表中、「実施例II-1」については、便宜上、「実施例1」と記してある。比較例についても同様である。以下、同様である。

#### 〔実施例II-2〕

実施例II-1において、ヒドロキノンの使用量を0.32gとし、かつ過酸化水素と組み合わせて用いる還元剤として用いた塩化第一鉄・4水和塩に代えて、塩化第二鉄・6水和塩を塩化第二鉄換算で30mg使用した他は、実施例II-1と同様にして、不飽和カルボン酸重合体13.4g（収率：92%）を得た。

ここで得られた不飽和カルボン酸重合体について測定した各種の物性および評価結果を、第II-1表に示す。

## 〔実施例Ⅱ－３〕

実施例Ⅱ－１において、過酸化水素と組み合わせて用いる還元剤として用いた塩化第一鉄・４水和塩の使用量を塩化第一鉄換算で7 mgとし、かつ60重量%濃度の過酸化水素水の滴下時間を60分間とした他は、実施例Ⅱ－１と同様にして、不飽和カルボン酸重合体14.0 g（収率：96%）を得た。

ここで得られた不飽和カルボン酸重合体について測定した各種の物性および評価結果を、第Ⅱ－１表に示す。

## 〔実施例Ⅱ－４〕

実施例Ⅱ－３において、キノン類として用いたヒドロキノンに代えて、p-ベンゾキノンを0.63 g使用し、かつ塩化第一鉄・４水和塩の使用量を塩化第一鉄換算で15 mgとした他は、実施例Ⅱ－１と同様にして、不飽和カルボン酸重合体14.2 g（収率：97%）を得た。

ここで得られた不飽和カルボン酸重合体について測定した各種の物性および評価結果を、第Ⅱ－１表に示す。

## 〔比較例Ⅱ－１〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸1.96 gと、水2 gに水酸化ナトリウム0.8 gを溶解させた溶液を入れ、これを100℃に昇温した。つぎに、この液に、無水マレイン酸13.7 g、濃度60重量%の過酸化水素水6.35 g、アクリル酸11.52 gの溶液と、水12 gに水酸化ナトリウム12 gを溶解させた溶液とを、それぞれ同時に30分間かけて滴下した。

これら溶液の滴下終了後、凍結乾燥により、不飽和カルボン酸重合体35.9 g（収率：94%）を得た。

ここで得られた不飽和カルボン酸重合体について測定した各種の物性



および評価結果を、第Ⅱ－１表に示す。

第Ⅱ－１表

	<sup>1</sup> H-NM Rのピーク 積算値の比	キノン類 の含有率 (mol%)	数平均 分子量	重量平均 分子量	Ca <sup>2+</sup> 捕捉能 (mg/g)	生分解 率 (%)
実施例 1	0. 0 1 9	5	2, 100	2, 900	210	8 5
実施例 2	0. 0 0 7	2. 5	1, 930	14, 890	224	8 3
実施例 3	0. 0 0 8	5	2, 150	23, 600	224	8 0
実施例 4	0. 0 1 6	5	2, 180	39, 900	261	8 4
比較例 1	—	—	8, 360	49, 100	251	5

〔実施例Ⅱ－５～Ⅱ－８〕

実施例Ⅱ－１～Ⅱ－４で得られた各不飽和カルボン酸重合体について、上記の方法によりこれら重合体の分散能を測定した。

これら重合体の分散能の評価結果を第Ⅱ－２表に示す。なお、この重合体のみを用いた場合の吸光度は、0. 1 0 0であり、ブランクテストにおいては、吸光度は、0. 0 0 0であった。

第Ⅱ－２表

実施例	使用した重合体	吸光度
実施例 5	実施例 1 の重合体	0. 1 3 5
実施例 6	実施例 2 の重合体	0. 1 3 4
実施例 7	実施例 3 の重合体	0. 1 2 9
実施例 8	実施例 4 の重合体	0. 1 3 1

## 〔実施例Ⅱ－９～Ⅱ－１２〕

実施例Ⅱ－１～Ⅱ－４で得られた各不飽和カルボン酸重合体をそれぞれ水溶液とし、水酸化ナトリウムによりpH10とした後、凍結乾燥により重合体を得た。これら重合体をビルダーとし、第Ⅱ－３表に示す組成からなる洗剤組成物につき、前記の方法により洗浄力を評価した。結果を第Ⅱ－３表に示す。

なお、表中に洗剤組成物成分として表示してある、LASは直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを示し、ASはアルキル硫酸ナトリウム示し、PEGはポリエチレングリコールを示す。

## 〔比較例Ⅱ－２～Ⅱ－３〕

実施例Ⅱ－９～Ⅱ－１２においてビルダーとして用いた不飽和カルボン酸重合体に代え、従来から使用されているA型ゼオライトを用いた他

は、実施例Ⅱ－９～Ⅱ－１２と同様に行った。結果を第Ⅱ－３表に示す。

第Ⅱ－３表

実施例（比較例）		9	10	11	12	(2)	(3)
洗剤組成物成分（重量％）	実施例１～５の重合体	20	20	20	20	—	—
	LAS	25	20	25	20	25	20
	AS	10	10	10	10	10	10
	ノニオン界面活性剤	—	5	—	5	—	5
	A型ゼオライト	—	—	—	—	20	20
	ケイ酸ナトリウム	10	10	10	—	10	10
	PEG	2	2	2	—	2	2
	炭酸ナトリウム	20	15	20	—	20	15
	硫酸ナトリウム	—	5	—	—	—	5
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
洗浄力（％）		65	65	63	65	50	52

## 〔第三発明〕

以下、この項において、単に「本発明」と呼ぶことがある。

本発明の不飽和カルボン酸重合体は、(A) 前記一般式〔Ⅲ－１〕で表される繰返し単位 (a) 30～99モル%、(B) 前記一般式〔Ⅲ－２〕で表される繰返し単位 (b) 0～69.9モル%、および (C) 前記一般式〔Ⅲ－３〕で表される繰返し単位 (c) と、前記一般式〔Ⅲ－４〕で表される繰返し単位 (d) および前記一般式〔Ⅲ－５〕で表される繰返し単位 (e) の合計0.1～50モル%の構造単位からなり、かつ、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体である。

そして、この不飽和カルボン酸重合体においては、その構造単位 (A) について、前記一般式〔Ⅲ－１〕で表される繰返し単位 (a) の含有割合を30～99モル%とすることができるが、好ましいのは、40～80モル%である。この繰返し単位 (a) の含有割合が30モル%未満であると、洗浄剤成分に使用したときにその性能が十分に発揮できないことがあり、また、この割合が99モル%を超えるものでは、生分解性の低下を招くことがある。

また、この不飽和カルボン酸重合体における構造単位 (B) の前記一般式〔Ⅲ－２〕で表される繰返し単位 (b) については、その含有割合を0～69.9モル%とすることができる。即ち、この繰返し単位 (b) を含有しない場合においても、この重合体は生分解性を有し、またカルシウムイオンの捕捉能を有するのでビルダーや洗剤用の成分として十分な性能を有しているが、さらに好ましいこの繰返し単位 (b) の含有割合は、20～60モル%である。

つぎに、この不飽和カルボン酸重合体における構造単位 (C) については、前記一般式〔Ⅲ－３〕で表される繰返し単位 (c) と、前記一般

式〔Ⅲ－４〕で表される繰返し単位（ｄ）および前記一般式〔Ⅲ－５〕で表される繰返し単位（ｅ）の合計の含有割合が、０．１～５０モル%、好ましくは０．２～４９モル%である。さらに、これら３つの繰返し単位については、前記の繰返し単位（ａ）または繰返し単位（ａ）と（ｂ）に対して、繰返し単位（ｃ）のみを導入したものでもよく、また繰返し単位（ｄ）のみを導入したもの、あるいは、繰返し単位（ｅ）のみを導入したものであってもよい。さらには、前記の繰返し単位（ａ）または繰返し単位（ａ）と（ｂ）に対して、繰返し単位（ｃ）と（ｄ）を導入したものや、繰返し単位（ｃ）と（ｅ）を導入したもの、繰返し単位（ｄ）と（ｅ）を導入したもの、繰返し単位（ｃ）、（ｄ）、（ｅ）のすべての構造単位を導入したものであってもよい。

前記の繰返し単位（ａ）または繰返し単位（ａ）と（ｂ）に対して導入されるこれら繰返し単位（ｃ）、（ｄ）、（ｅ）の相互間には、これらが導入された各不飽和カルボン酸重合体の間に物性上の差異は小さく、いずれの不飽和カルボン酸重合体においても、重合体の側鎖に結合したキノン類の残基の多寡により、その不飽和カルボン酸重合体の化学的性質や物理的性質が変化する。すなわち、これら繰返し単位（ｃ）、（ｄ）、（ｅ）の合計の導入量が多いほど、その不飽和カルボン酸重合体の生分解性が高くなる傾向を有している。

また、この不飽和カルボン酸重合体の数平均分子量については、５００～１，０００，０００の範囲、好ましくは１，０００～１００，０００の範囲、さらに好ましくは１，０００～５０，０００の範囲であり、この数平均分子量が５００未満であると、これをビルダーとして用いる際にカルシウムイオンの捕捉能が十分に得られず、一方、これが１，０００，０００を超えるものでは、生分解性の低下を招くようになる。

つぎに、上記不飽和カルボン酸重合体を製造する方法については、不

飽和カルボン酸またはその塩と、キノン類を、重合開始剤の存在下に共重合する方法によることができる。

そして、原料の不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸を用いる。これらの中でも、アクリル酸は1種単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いる場合、例えば、アクリル酸50～99モル%に対して、マレイン酸またはフマル酸を1～50モル%の割合で混合して用いることができる。この場合、これら不飽和カルボン酸はその無水物であってもよい。さらに、これらの塩としては、ナトリウム塩やカリウム塩などのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩が好適に用いられる。

また、上記キノン類としては、ヒドロキノン類、p-ベンゾキノン、o-ベンゾキノンのいずれでもよく、置換基を有しているものであってもよい。

つぎに、上記不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類との反応を行う際に用いる重合開始剤としては、例えば、過酸化水素と還元剤とを組み合わせたものや、過カルボン酸、過マレイン酸などが用いられる。この還元剤としては、鉄イオン、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、アスコルビン酸、サッカリンなどが好適に用いられる。これら重合開始剤の使用割合は、原料の不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類の全量に対して、0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%である。

また、この重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィドなどを用いてもよい。これらの使用割合は、原料の不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類の全量に対して、0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%で

ある。これら重合開始剤の使用割合は、上記範囲未満であると未反応モノマーが多くなり、また上記の範囲を超えると十分に高い分子量の重合体を得られないことがあるからである。

また、不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類との反応を行う際には、連鎖移動剤を用いてもよい。この連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエチルアルコール、メルカプトプロピルアルコール、メルカプトブチルアルコール、アミノエタンチオールなどが挙げられる。これら化合物の中でも、メルカプトエチルアルコールがとくに好適に用いられる。そして、この連鎖移動剤の使用量は、原料の不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類の全量に対して、通常0～20重量%、好ましくは1～15重量%、さらには3～15重量%の範囲とする。この添加量が20重量%を超えると、得られる重合体のカルシウムイオン捕捉能が不十分になることがあるからである。

この不飽和カルボン酸重合体の製造にあたっては、通常、無溶媒または水溶媒を用いる。溶媒として、非水溶媒を用いてもよい。この非水溶媒としては、第二発明で述べた内容が適用される。この反応では、無溶媒において重合するのが好ましいが、非水溶媒を用いる場合には、アセトンが好ましい。

そして、この場合の反応条件は、第二発明で述べた内容がそのまま適用される。

このようにして得られる本発明の不飽和カルボン酸重合体は、これを洗浄剤ビルダーとして用いた場合、キレート能力に優れるとともに、生分解性にも優れることから、生分解性ビルダーとして好適に用いることができる。

また、この不飽和カルボン酸重合体を界面活性剤と併用することによって、生分解性を有する洗剤組成物を得ることができる。この界面活性

剤としては、例えば陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを用いることができる。

この洗剤組成物における上記ビルダーと界面活性剤の配合割合は、洗剤組成物の全量に対して、両者共10～40重量%とすることが好ましく、残部の20～80重量%は酵素、漂白剤、無機系ビルダー（例えばゼオライト、炭酸ナトリウム）などを適宜配合してなるものが好適に用いられる。

上記の陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、さらに両性界面活性剤としては、第二発明で述べた内容がそのまま適用される。

また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、常法によりアルカリ、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液で中和することによって、不飽和カルボン酸単量体を主鎖とする数平均分子量が1,000～100,000の親水性重合体として得られる。この重合体もその化学構造から、生分解性に優れているので、紙などのコーティング剤に用いられる炭酸カルシウム、クレイなどの無機顔料用の分散剤として有用性の高いものである。

このようなコーティング剤を調製するにあたっては、炭酸カルシウムやクレイなどの無機顔料100重量部に対して、この分散剤を0.05～2.0重量部の割合で添加し、これを水中に分散することにより得ることができる。そして、この分散剤を用いることによって、コーティング剤を低粘度でしかも高流動性にすることができる。この場合、分散剤を単独で用いてもよいし、これに他の配合剤、例えばポリビニルアルコールなどを併用してもよい。

また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、キレート能力に優れることから、冷却水系、ボイラー水系等の装置におけるスケールの付着防止



剤としても有用性の高いものである。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

〔実施例Ⅲ－１〕

(１) 不飽和カルボン酸重合体の製造

攪拌装置、熱電対を備えた容量１００ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸９．８ｇを入れ、これに水８ｇに水酸化ナトリウム８ｇを溶解させた水溶液を加えた。ついで、これにアクリル酸７．２ｇを加えた後、ヒドロキノン１．１ｇを加え、さらに還元剤として塩化第一鉄の４水塩を $\text{FeCl}_2$ 換算で０．４ｍｇを加え、これを１２０℃に加熱した。

ついで、この溶液を攪拌しながら、６０重量％濃度の過酸化水素水２．８ｇを５時間かけて滴下した。また、この過酸化水素水の滴下開始から３０分間後に、さらにアクリル酸２．８８ｇを４時間３０分かけて滴下した。そして、この過酸化水素水の滴下開始から４時間後に、さらに６０重量％濃度の過酸化水素水１．６８ｇを１時間かけて滴下した。滴下終了後、１２０℃に維持して、さらに１時間加熱攪拌下に反応を行った。

この反応終了後、得られた反応生成物を凍結乾燥することによって、固体の重合体２６．０ｇ（収率９６％）を得た。

ここで得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、ポリアクリル酸を標準物質として測定した数平均分子量は、６，１００であった。また、重量平均分子量は、４７，０００であった。

また、このようにして得られた重合体について、２７０メガヘルツのNMR装置による測定を行った。その結果、 $^1\text{H}$ -NMRによる測定結果（図Ⅲ－１参照）において、６．７～７．２ppmの領域にキノン骨格に由来する吸収ピークが確認された。なお、この場合の測定試料には、

得られた重合体を再沈殿精製したものを用いた。また、この重合体中に導入されたヒドロキノン残基の含有割合は、0.4モル%であった。

これら測定結果より、ここで得られた重合体の化学構造は、第Ⅲ－1表に示すとおりであると認められた。

## (2) カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記(1)で得られた重合体20mgを、内容積200ミリリットルのビーカーに入れ、ついで、これに塩化カルシウム0.1規定、塩化カリウム0.1規定、アンモニア0.4規定を含有するカルシウムイオン濃度40ppmの水溶液100gを入れて、これらを溶解させた。

つぎに、カルシウムイオン電極を用いて、この水溶液中の二価のカルシウムイオン濃度を測定し、この重合体1gによって捕捉される炭酸カルシウム(単位;mg)に換算し、この値をカルシウムイオン捕捉能力とした。この測定の結果、上記(1)で得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、309mg/gであった。

## (3) 生分解性の評価

上記(1)で得られた重合体につき、JIS規格K6950に準じて生分解率の測定を行った。生分解率は、TOC(全有機炭素量)から算出した。この測定の結果、上記(1)で得られた重合体の生分解率は、80%であった。

これら評価結果をまとめて第Ⅲ－2表に示す。尚、表中、「実施例Ⅲ－1」については、便宜上、「実施例1」と記してある。比較例についても同様である。

## 〔実施例Ⅲ－2〕

### (1) 不飽和カルボン酸重合体の製造

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸9.8gを入れ、これに水11.4gに水酸化

ナトリウム 8 g を溶解させた水溶液を加えた。ついで、これにアクリル酸 7.2 g を加えた後、ヒドロキノン 3.3 g を加え、さらに還元剤として塩化第一鉄の 4 水塩を  $\text{FeCl}_2$  換算で 30 mg を加え、これを 80℃ に加熱した。

ついで、この溶液を攪拌しながら、60 重量%濃度の過酸化水素水 7.28 g を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃ に維持して、さらに 1 時間加熱攪拌下に反応を行った。

この反応終了後、得られた反応生成物を凍結乾燥することによって、固体の重合体 25.2 g (収率 93%) を得た。

ここで得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、ポリアクリル酸を標準物質として測定した数平均分子量は、3,600 であった。また、重量平均分子量は、55,000 であった。

また、このようにして得られた重合体について、270メガヘルツの NMR 装置による測定を行った。その結果、 $^1\text{H}$ -NMR による測定結果 (図 III-2 参照) において、6.7~7.2 ppm の領域にキノン骨格に由来する吸収ピークが確認された。なお、この場合の測定試料には、得られた重合体を再沈殿精製したものを用いた。また、この重合体中に導入されたヒドロキノン残基の含有割合は、3.6 モル% であった。

これら測定結果より、ここで得られた重合体の化学構造は、第 III-1 表に示すとおりであると認められた。

#### (2) カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記 (1) で得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、実施例 III-1 の (2) と同様にして測定した結果、270 mg/g であった。

#### (3) 生分解性の評価

上記 (1) で得られた重合体の生分解率は、実施例 III-1 の (3) と

同様にして測定した結果、87%であった。

これら評価結果を第Ⅲ-2表に示す。

〔実施例Ⅲ-3〕

(1) 不飽和カルボン酸重合体の製造

実施例Ⅲ-2の(1)において用いた60重量%濃度の過酸化水素水の使用量を5.6gに変更し、また塩化第一鉄の4水塩の使用量をFeCl<sub>2</sub>換算で50mgに変更した他は、実施例Ⅲ-2の(1)と同様に、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、24.1g(収率89%)であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は3,900であり、重量平均分子量は57,000であった。

また、ここで得られた重合体の化学構造は、第Ⅲ-1表に示すとおりであると認められた。

(2) カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記(1)で得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、実施例Ⅲ-1の(2)と同様にして測定した結果、260mg/gであった。

(3) 生分解性の評価

上記(1)で得られた重合体の生分解率を実施例Ⅲ-1の(3)と同様にして測定した結果、89%であった。

これら評価結果を第Ⅲ-2表に示す。

〔実施例Ⅲ-4〕

(1) 不飽和カルボン酸重合体の製造

実施例Ⅲ-1の(1)において用いたヒドロキノンに代えて、p-ベンゾキノン1.08gを用いた他は、実施例Ⅲ-1の(1)と同様に、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、25.7g(収率95%)であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は5, 200であり、重量平均分子量は43, 000であった。

また、ここで得られた重合体の化学構造は、第Ⅲ-1表に示すとおりであると認められた。

#### (2) カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記(1)で得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、実施例Ⅲ-1の(2)と同様にして測定した結果、300mg/gであった。

#### (3) 生分解性の評価

上記(1)で得られた重合体の生分解率を実施例Ⅲ-1の(3)と同様にして測定した結果、78%であった。

これら評価結果を第Ⅲ-2表に示す。

#### [実施例Ⅲ-5]

##### (1) 不飽和カルボン酸重合体の製造

実施例Ⅲ-2の(1)において用いたヒドロキノンに代えて、p-ベンゾキノン3.24gを用いた他は、実施例Ⅲ-2の(1)と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、23.8g(収率88%)であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は3,300であり、重量平均分子量は52,000であった。

また、ここで得られた重合体の化学構造は、第Ⅲ-1表に示すとおりであると認められた。

#### (2) カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記(1)で得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、実施例Ⅲ-1の(2)と同様にして測定した結果、265mg/gであった。

#### (3) 生分解性の評価

上記(1)で得られた重合体の生分解率を実施例Ⅲ-1の(3)と同

様にして測定した結果、85%であった。

これら評価結果を第Ⅲ－2表に示す。

〔比較例Ⅲ－1〕

(1) 不飽和カルボン酸重合体の製造

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸1.96gと、水酸化ナトリウム0.8gおよび水2gを入れ、これを100℃に加熱した。

ついで、これに、無水マレイン酸13.7gと60重量%濃度の過酸化水素水6.35gおよびアクリル酸11.52gからなる溶液と、水酸化ナトリウム12gと水12gからなる溶液を、攪拌下に、それぞれ30分間かけて同時に滴下した。

これら溶液の滴下終了後、得られた反応生成物を凍結乾燥することによって、マレイン酸とアクリル酸との共重合体35.9g（収率94%）を得た。

ここで得られた共重合体の数平均分子量は8,360であり、重量平均分子量は49,100であった。

(2) カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記(1)で得られた共重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、実施例Ⅲ－1の(2)と同様にして測定した結果、251mg/gであった。

(3) 生分解性の評価

上記(1)で得られた共重合体の生分解率を実施例Ⅲ－1の(3)と同様にして測定した結果、5%であった。

これら評価結果を第Ⅲ－2表に示す。

第Ⅲ－１表

実施例	繰返し単位 (a) (モル%)	繰返し単位 (b) (モル%)	繰返し単位 (c) ~ (e) (モル%)
1	43.0	56.6	0.4
2	42.3	54.1	3.6
3	41.4	54.8	3.8
4	43.5	55.6	0.9
5	42.3	54.5	3.2

第Ⅲ－２表

実施例 比較例	収 量 (g)	収率 (%)	数平均分 子量	重量平均 分子量	Ca <sup>2+</sup> 補足能 (mg/g)	生分解 率 (%)
実施例 1	26.0	96	6,100	47,000	309	80
実施例 2	25.2	93	3,600	55,000	270	87
実施例 3	24.1	89	3,900	57,000	260	89
実施例 4	25.7	95	5,200	43,000	300	78
実施例 5	23.8	88	3,300	52,000	265	85
比較例 1	35.9	94	8,360	49,100	251	5

## 〔実施例Ⅲ－６〕

## (１) 洗剤組成物の調製

実施例Ⅲ－１の(１)において得られた重合体を水溶液とした後、水酸化ナトリウムを加えてその液性をpH10に調整し、これをビルダーとして用いた。

ついで、このビルダー20重量部に対して、界面活性剤として、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔第Ⅲ－３表中、LASと略記〕25重量部とアルキル硫酸ナトリウム〔第Ⅲ－３表中、ASと略記〕10重量部、その他の添加剤として珪酸ナトリウム10重量部、ポリエチレングリコール〔第Ⅲ－３表中では、PEGと略記〕2重量部、炭酸ナトリウム20重量部および水13重量部を配合して、洗剤組成物を調製した。

## (２) 洗剤組成物の洗浄力評価

つぎに、上記(１)で得られた洗剤組成物の洗浄力の評価試験を行った。ここで用いた人工汚垢としては、下記組成のものを調製した。

有機汚垢成分 : 69.7重量部

焼成粘度 : 29.8重量部

カーボンブラック : 0.5重量部

また、この有機汚垢成分としては、下記に示す各物質を所定の割合で含有するものを用いた。

オレイン酸 : 28.3重量部

トリオレイン : 15.6重量部

コレステロールオレイン : 12.2重量部

流動パラフィン : 2.5重量部

スクワレン : 2.5重量部

コレステロール : 1.6重量部



ゼラチン : 7.0 重量部

計 69.7 重量部

ついで、この人工汚垢を用い、水溶媒系湿式法にて清浄布から汚染布を作成し、これを 5 cm × 5 cm に裁断して、反射率が 38 ~ 43 % のものを作製し、洗浄前の表面反射率を測定後、下記条件において洗浄試験を行った。

試験機 : Terg-O-Tometer

回転数 : 120 rpm

水の硬度 : 90 ppm (CaCO<sub>3</sub> 換算)

洗液量 : 900 ミリリットル

洗浄温度 : 30℃

洗剤濃度 : 0.067 %

浴比 : 30 倍

洗浄時間 : 10 分間

すすぎ時間 : 3 分を 2 回

乾燥 : 濾紙にはさんでアイロン乾燥

つぎに、洗浄後の布（洗浄布）の表面反射率を測定し、次式から洗浄力を求めた。

$$\text{洗浄力 (\%)} = \frac{\text{汚垢布の } K/S - \text{洗浄布の } K/S}{\text{汚垢布の } K/S - \text{清浄布の } K/S} \times 100$$

〔この式において、 $K/S = (1 - R)^2 / 2R$  (Kubelka-Munk の式) であり、 $R$  は、布の表面反射率を示す。〕

このようにして洗剤組成物の洗浄力の評価を行った結果、上記 (1) で得られた洗剤組成物の洗浄力は、67 % であった。

これら洗剤組成物の組成と、洗浄力評価の結果をまとめて第 III - 3 表

に示す。

[実施例Ⅲ－７～Ⅲ－１０]

(１) 洗剤組成物の調製

実施例Ⅲ－２の(１)～実施例Ⅲ－５の(１)において得られた重合体を、それぞれ水溶液とした後、水酸化ナトリウムを加えてその液性をpH10に調整し、これらをビルダーとして用いた。即ち、実施例Ⅲ－２で得られた重合体を実施例Ⅲ－７のビルダー成分とし、実施例Ⅲ－３で得られた重合体を実施例Ⅲ－８のビルダー成分、実施例Ⅲ－４で得られた重合体を実施例Ⅲ－９のビルダー成分、実施例Ⅲ－５で得られた重合体を実施例Ⅲ－１０のビルダー成分として用いた。

つぎに、これらビルダーそれぞれにつき、第Ⅲ－３表に示す組成割合において、界面活性剤などの各種配合成分を配合して、洗剤組成物を調製した。

(２) 洗剤組成物の洗浄力評価

つぎに、上記(１)で得られた各洗剤組成物について、実施例Ⅲ－６の(２)と同様にして、その洗浄力の評価試験を行った。

これら評価結果を第Ⅲ－３表に示す。

[比較例Ⅲ－２～Ⅲ－３]

(１) 洗剤組成物の調製

ビルダーとして、従来から用いられているA型ゼオライトを用い、これに第Ⅲ－２表に示す組成割合で界面活性剤などの各種配合成分を配合し、２種の洗剤組成物を調製した。

(２) 洗剤組成物の洗浄力評価

つぎに、上記(１)で得られた各洗剤組成物について、実施例Ⅲ－６の(２)と同様にして、その洗浄力の評価試験を行った。

これら評価結果を第Ⅲ－３表に示す。

第Ⅲ－３表

実施例（比較例）		6	7	8	9	10	(2)	(3)
洗 剤 組 成 物 成 分 （ 重 量 ％ ）	ビルダー	20	20	20	20	20	-	-
	LAS	25	20	25	20	25	25	20
	AS	10	10	10	10	10	10	10
	ノニオン界面活性剤	-	5	-	5	-	-	5
	A型ゼオライト	-	-	-	-	-	20	20
	ケイ酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10
	PEG	2	2	2	2	2	2	2
	炭酸ナトリウム	20	15	20	15	20	20	15
	硫酸ナトリウム	-	5	-	5	-	-	5
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
洗浄力（％）		67	65	64	66	62	50	52

〔実施例Ⅲ－１１～Ⅲ－１５〕

## （１）分散液の調製

実施例Ⅲ－１の（１）～実施例Ⅲ－５の（１）において得られた重合体を、それぞれその濃度が１０ppmとなるように水に溶解し、さらにこれに活性白土をその濃度が１重量％となるように水に溶解させた分散

液を調製した。

(2) 分散性能の評価

この分散液100ミリリットルを10分間攪拌した後、100ミリリットルのメスシリンダーに入れて、14時間静置した。つぎに、この分散液の上澄み5ミリリットルを採取して、波長400nmの光源を用いて、吸光度を測定し、その値を上記重合体の分散性能の指標として評価した。

なお、この重合体のみを用いた場合の吸光度は、0.100であり、ブランクテストにおいては、吸光度は、0.000であった。

これら重合体の分散性能の評価結果を第Ⅲ－4表に示す。

第Ⅲ－4表

実施例	使用した重合体	吸光度
実施例11	実施例1の重合体	0.145
実施例12	実施例2の重合体	0.150
実施例13	実施例3の重合体	0.148
実施例14	実施例4の重合体	0.142
実施例15	実施例5の重合体	0.144
ブランク	—	0.000

## 〔第四発明〕

以下、この項において、単に「本発明」と呼ぶことがある。

本発明の不飽和カルボン酸重合体は、(A) 前記一般式〔IV-1〕で表される繰返し単位(a)と、(B) 前記一般式〔IV-2〕で表される繰返し単位(b)および(C) 前記一般式〔IV-3〕で表される繰返し単位(c)を有するとともに、該繰返し単位(c)で表される構成単位を全構成単位に対して0.25～50モル%含有してなり、かつ、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体である。ここで、前記一般式〔IV-2〕においてXが表わすアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられるが、好ましいのはナトリウムまたはカリウムである。

そして、この不飽和カルボン酸重合体においては、その構造単位(A)について、前記一般式〔IV-1〕で表される繰返し単位(a)の含有割合は15～49.75モル%とすることができるが、好ましいのは、16～49.5モル%である。また、この不飽和カルボン酸重合体における構造単位(B)の前記一般式〔IV-2〕で表される繰返し単位(b)については、その含有割合を50～75モル%とすることができるが、好ましいのは、50～74.75モル%である。つぎに、この不飽和カルボン酸重合体における構造単位(C)については、前記一般式〔IV-3〕で表される繰返し単位(c)の含有割合は0.25～50モル%とすることができるが、好ましいのは、0.5～20モル%である。

ここで、本発明の不飽和カルボン酸重合体の構造単位の中でも、前記一般式〔IV-3〕で表される繰返し単位(c)の含有割合が0.25～50モル%の範囲内にあることが重要であり、この繰返し単位(c)の含有割合が0.25モル%未満であると、その不飽和カルボン酸重合体の生分解性が低下するようになる。また、この繰返し単位(c)の含有

割合が50モル%を超えると、その不飽和カルボン酸重合体のカルシウムイオン捕捉能が低下することがある。したがって、この不飽和カルボン酸重合体の構造単位中の繰返し単位(c)の含有割合が0.5~20モル%の範囲内にあるものが、洗剤用ビルダーとしての有用性が特に高いものである。

そして、この不飽和カルボン酸重合体の数平均分子量は、500~1,000,000であるものが用いられる。この数平均分子量が500未満の不飽和カルボン酸重合体では、ビルダーとしての能力である汚れ分散能が低く、また、この数平均分子量が1,000,000を超えるものでは、凝集したり沈殿することがあってビルダー本来の働きが発揮できないことがあるからである。

つぎに、上記不飽和カルボン酸重合体を製造する方法については、前記一般式〔IV-4〕で表される不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸塩の1種または2種以上と、前記一般式〔IV-5〕で表される不飽和化合物を、重合開始剤の存在下に共重合する方法によることができる。

ここで原料として用いる前記一般式〔IV-4〕で表される不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが好適に用いられ、またこれら不飽和カルボン酸の塩としては、それらのナトリウム塩やカリウム塩、アンモニウム塩が好適に用いられる。そして、これら不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸塩を1種単独で用いる場合には、アクリル酸やメタクリル酸、それらの塩が好適に用いられる。また、これらの2種以上を組み合わせる場合には、アクリル酸やメタクリル酸およびそれらの塩と、マレイン酸やフマル酸およびそれらの塩との組合せが好適である。さらに、これら不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸塩の他に、共重合成分として、アクロレインや、ビニルアセテート、アクリル酸メチルやアクリル酸エチルなどの

アクリル酸エステル、マレイン酸モノメチルエステルやマレイン酸モノエチルエステルなどのマレイン酸ハーフエステルを加えてもよい。これら共重合成分を併用する場合には、その使用割合を原料化合物全体の30質量%以下とするのがよい。これら共重合成分の使用割合が、原料化合物全体の30質量%を超えると、得られる共重合体が水溶性でなくなることがある。また、ここで用いる不飽和カルボン酸は、その無水物であつてもよい。

つぎに、前記一般式〔IV-5〕で表される不飽和化合物については、具体例を示せば、4-(p-ヒドロキシベンズアニリド)-2-ブテノイックアシッド、4-(o-ヒドロキシベンズアニリド)-2-ブテノイックアシッド、4-(m-ヒドロキシベンズアニリド)-2-ブテノイックアシッド、4-(p-アミノベンズアニリド)-2-ブテノイックアシッド、4-(o-アミノベンズアニリド)-2-ブテノイックアシッド、4-(m-アミノベンズアニリド)-2-ブテノイックアシッドなどが挙げられる。

つぎに、前記一般式〔IV-4〕で表される不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸塩の1種または2種以上と、前記一般式〔IV-5〕で表される不飽和化合物との反応を行う際に用いる重合開始剤としては、例えば、過酸化水素と還元剤とを組み合わせたものや、過カルボン酸、過マレイン酸などが挙げられる。この還元剤としては、例えば鉄イオン、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、アスコルビン酸、サッカリンなどが好適に用いられる。そして、これら重合開始剤の使用割合は、原料化合物全量に対して、0.1~30質量%、好ましくは0.5~20質量%である。

また、この重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボ

ニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィドなどを用いてもよい。これらの使用割合は、原料化合物の全量に対して、0.1～15質量%、好ましくは0.5～10質量%である。これら重合開始剤の使用割合が上記範囲未満であると、未反応モノマーが多くなり、また上記の範囲を超えると、十分に高い分子量の重合体を得られないことがある。

この不飽和カルボン酸重合体の製造にあたっては、通常、無溶媒または水溶媒を用いる。溶媒として、非水溶媒を用いてもよい。この非水溶媒としては、第二発明で述べた内容が適用される。この反応では、無溶媒において重合するのが好ましいが、非水溶媒を用いる場合には、アセトンが好ましい。

そして、この場合の反応条件は、常圧～1MPa、好ましくは常圧～0.5MPaにおいて、30～150℃、好ましくは50～120℃の範囲から適宜選定することができる。重合時間については、原料化合物の種類や重合温度により左右されるが、通常、10分間～20時間、好ましくは1～8時間である。

このようにして得られる本発明の不飽和カルボン酸重合体は、これを洗剤ビルダーとして用い、これと界面活性剤とを併用することによって、生分解性を有する洗剤組成物を得ることができる。ここで用いることのできる界面活性剤には、例えば陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤などがある。そして、この洗剤組成物における上記ビルダーと界面活性剤の配合割合は、洗剤組成物の全量に対して、いずれの成分も10～40質量%の範囲とするのが好ましく、残部の20～80質量%は酵素、漂白剤、無機系ビルダー（例えばゼオライト、炭酸ナトリウム）などを適宜配合してなるものが好適に用いられる。

上記の陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界



面活性剤、さらに両性界面活性剤としては、第二発明で述べた内容がそのまま適用される。

また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、常法によりアルカリ、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液で中和することによって、炭酸カルシウムやクレイなどの無機顔料用の分散剤として用いることができる。例えば、これら炭酸カルシウムやクレイなどに分散剤を添加してなる製紙用コーティング剤を調製するにあたっては、炭酸カルシウムやクレイなどの無機顔料100質量部に対して、この分散剤を0.05～2.0質量部の割合で添加し、これを水中に分散することにより得ることができる。そして、この分散剤を用いることによって、製紙用コーティング剤を低粘度でしかも高流動性にすることができる。この場合、分散剤を単独で用いてもよいし、これに他の配合剤、例えばポリビニルアルコールなどを併用してもよい。

また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、カルシウムイオン捕捉能に優れていることから、冷却水系、ボイラー水系等の装置におけるスケールの付着防止剤としても有用性の高いものである。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 〔実施例Ⅳ－1〕

##### (1) 不飽和カルボン酸重合体の製造

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸6.9gを入れ、これに、水11.4gに水酸化ナトリウム6.8gを溶解させた水溶液を加えた。ついで、これにアクリル酸7.2gを加えた後、4-(p-ヒドロキシベンズアニリド)-2-ブテノイックアシッド6.18gを加え、さらに還元剤として塩化第一鉄の4水塩を $\text{FeCl}_2$ 換算で10mgを加え、これを100℃に加熱した。

ついで、この溶液を攪拌しながら、60質量%濃度の過酸化水素水5.6gを4時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃に維持して、さらに1時間加熱攪拌下に反応を行った。

この反応終了後、得られた反応生成物を凍結乾燥することによって、固体の重合体21.5g（収率85.6%）を得た。

ここで得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、ポリアクリル酸を標準物質として測定した数平均分子量は、2,040であった。また、質量平均分子量は、31,380であった。

また、このようにして得られた重合体について、270メガヘルツのNMR装置による測定を行った。その結果、 $^1\text{H}$ -NMRによる測定において、1.2～3.0ppmに重合体の主鎖に基づく吸収が認められ、6.2～7.7ppmの領域にp-アミノフェノール骨格に由来する吸収ピークが確認された。また、この吸収ピークから、ここで得られた重合体中のp-アミノフェノール骨格を含む構造単位の含有割合は、6.3モル%であった。得られた重合体の $^1\text{H}$ -NMRのスペクトル図を、図IV-1に示す。なお、この場合の測定試料には、得られた重合体を再沈殿精製したものをを用いた。

この不飽和カルボン酸重合体の収量などを第IV-1表に示す。

#### （2）カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記（1）で得られた重合体20mgを、内容積200ミリリットルのビーカーに入れ、ついで、これに塩化カルシウム0.1規定、塩化カリウム0.1規定、アンモニア0.4規定を含有するカルシウムイオン濃度40ppmの水溶液100gを入れて、これらを溶解させた。

つぎに、カルシウムイオン電極を用いて、この水溶液中の二価のカル

シウムイオン濃度を測定し、この重合体 1 g によって捕捉される炭酸カルシウム（単位；mg）に換算し、この値をカルシウムイオン捕捉能力とした。この測定の結果、上記（１）で得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、235 mg / g であった。

### （３）生分解性の評価

上記（１）で得られた重合体につき、JIS規格K6950に準じて生分解率の測定を行った。生分解率は、TOC（全有機炭素量）から算出した。この測定の結果、上記（１）で得られた重合体の生分解率は、83%であった。

上記（２）および（３）での評価結果をまとめて第IV-1表に示す。尚、表中、「実施例IV-1」については、便宜上、「実施例1」と記してある。比較例についても同様である。以下、同様である。

### 〔実施例IV-2〕

#### （１）不飽和カルボン酸重合体の製造

無水マレイン酸の使用量を4.9g、水酸化ナトリウムの使用量を6.0gおよび4-（p-ヒドロキシベンズアニリド）-2-ブテノイックアシッドの使用量を10.3gとした他は、実施例IV-1と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。ここで得られた重合体中のp-アミノフェノール骨格を含む構造単位の含有割合は、10.4モル%であった。得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトル図を、図IV-2に示す。

この不飽和カルボン酸重合体の収量などをまとめて第IV-1表に示す。

#### （２）カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記（１）で得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、実施例IV-1の（２）と同様にして測定した。

#### （３）生分解性の評価

上記（１）で得られた重合体の生分解率は、実施例IV-1の（３）と

同様にして測定した。

上記（２）および（３）での評価結果を第Ⅳ－１表に示す。

〔実施例Ⅳ－３〕

（１）不飽和カルボン酸重合体の製造

無水マレイン酸の使用量を０ｇ、水酸化ナトリウムの使用量を６．０ｇ、４－（ｐ－ヒドロキシベンズアニリド）－２－ブテノイックアシッドの使用量を２０．６ｇとした他は、実施例Ⅳ－１と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。ここで得られた重合体中のｐ－アミノフェノール骨格を含む構造単位の含有割合は、１１．３モル％であった。得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトル図を、図Ⅳ－３に示す。

この不飽和カルボン酸重合体の収量などをまとめて第Ⅳ－１表に示す。

（２）カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記（１）で得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、実施例Ⅳ－１の（２）と同様にして測定した。

（３）生分解性の評価

上記（１）で得られた重合体の生分解率を実施例Ⅳ－１の（３）と同様にして測定した。

上記（２）および（３）での評価結果を第Ⅳ－１表に示す。

第Ⅳ－１表

実施例	収 量 (g)	収率 (%)	数平均分子 量	質量平均 分子量	Ca <sup>2+</sup> 捕捉能 (mg/g)	生分解 率 (%)
実施例 1	21.5	85.6	2,040	31,380	235	70
実施例 2	20.7	75.2	1,770	32,130	195	75
実施例 3	14.3	47.7	2,850	74,593	180	82

## 〔実施例Ⅳ－４〕

## (１) 洗剤組成物の調製

実施例Ⅳ－１の(１)において得られた重合体を水溶液とした後、水酸化ナトリウムを加えてその液性をpH10に調整し、これをビルダーとして用いた。

ついで、このビルダー20質量部に対して、界面活性剤として、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔第Ⅳ－５表中、LASと略記〕25質量部とアルキル硫酸ナトリウム〔第Ⅳ－５表中、ASと略記〕10質量部、その他の添加剤として珪酸ナトリウム10質量部、ポリエチレングリコール〔第Ⅳ－５表中では、PEGと略記〕2質量部、炭酸ナトリウム20質量部および水13質量部を配合して、洗剤組成物を調製した。

## (２) 洗剤組成物の洗浄力評価

つぎに、上記(１)で得られた洗剤組成物の洗浄力の評価試験を行った。ここで用いた人工污垢としては、下記組成のものを調製した。

第Ⅳ－２表

成分	組成 (質量部)
有機污垢成分	69.7
焼成粘土	29.8
カーボンブラック	0.5

また、この有機污垢成分としては、下記に示す各物質を所定の割合で含有するものを用いた。

第IV－3表

物質名	組成 (質量部)
オレイン酸	28.3
トリオレイン	15.6
コレステロールオレイン	12.2
流動パラフィン	2.5
スクワレン	2.5
コレステロール	1.6
ゼラチン	7.0
合計	69.7

ついで、この人工汚垢を用い、水溶媒系湿式法にて清浄布から汚染布を作成し、これを5 cm×5 cmに裁断して、反射率が38～43%のものを作製し、洗浄前の表面反射率を測定後、下記条件において洗浄試験を行った。

第IV-4表

項目	条件
試験機	Terg-O-Tometer
回転数	120rpm
水の硬度	90ppm (CaCO <sub>3</sub> 換算)
洗液量	900ミリリットル
洗浄温度	30℃
洗剤濃度	0.067%
浴比	30倍
洗浄時間	10分間
すすぎ時間	3分間で2回
乾燥	濾紙に挟んでアイロン乾燥

つぎに、洗浄後の布（洗浄布）の表面反射率を測定し、次式から洗浄力を求めた。

$$\text{洗浄力 (\%)} = \frac{\text{汚垢布の } K/S - \text{洗浄布の } K/S}{\text{汚垢布の } K/S - \text{清浄布の } K/S} \times 100$$

〔この式において、 $K/S = (1 - R)^2 / 2R$  (Kubelka-Munk の式) であり、 $R$ は、布の表面反射率を示す。〕

このようにして洗剤組成物の洗浄力の評価を行った結果、上記（１）で得られた洗剤組成物の洗浄力は、６７％であった。

これら洗剤組成物の組成と、洗浄力評価の結果をまとめて第IV－５表に示す。

〔実施例IV－５〕

（１）洗剤組成物の調製

実施例IV－２の（１）において得られた重合体をビルダーとして用いた他は、実施例IV－４と同様にして、洗剤組成物を調製した。

（２）洗剤組成物の洗浄力評価

つぎに、上記（１）で得られた洗剤組成物について、実施例IV－４の（２）と同様にして、その洗浄力の評価試験を行った。

これら評価結果を第IV－５表に示す。

〔実施例IV－６〕

（１）洗剤組成物の調製

実施例IV－３の（１）において得られた重合体をビルダーとして用いた他は、実施例IV－４と同様にして、洗剤組成物を調製した。

（２）洗剤組成物の洗浄力評価

つぎに、上記（１）で得られた洗剤組成物について、実施例IV－４の（２）と同様にして、その洗浄力の評価試験を行った。

これら評価結果を第IV－５表に示す。



第IV－5表

実施例		実施例 1	実施例 2	実施例 3
洗剤組成物成分 (質量%)	ビルダー	2 0	2 0	2 0
	L A S	2 5	2 0	2 5
	A S	1 0	1 0	1 0
	ノニオン界面活性剤	—	5	—
	ケイ酸ナトリウム	1 0	1 0	1 0
	P E G	2	2	2
	炭酸ナトリウム	2 0	1 5	2 0
	硫酸ナトリウム	—	5	—
	水	残部	残部	残部
洗浄力 (%)		6 1	6 2	6 4

## 〔実施例IV－7〕

## (1) 分散液の調製

実施例IV－1の(1)において得られた重合体を、その濃度が10 ppmとなるように水に溶解し、さらにこれに活性白土をその濃度が1質量%となるように水に溶解させた分散液を調製した。

## (2) 分散性能の評価

この分散液100ミリリットルを10分間攪拌した後、100ミリリットルのメスシリンダーに入れて、14時間静置した。つぎに、この分散液の上澄み5ミリリットルを採取し、波長400nmの光源を用いて、吸光度を測定し、その値により上記重合体の分散性能の評価をした。なお、この重合体のみを用いた場合の吸光度は、0.100であり、ブラ

ンクテストにおいては、吸光度は、0.000であった。

これら重合体の分散性能の評価結果を第IV-6表に示す。

〔実施例IV-8〕

(1) 分散液の調製

実施例IV-2の(1)において得られた重合体を用いた他は、実施例IV-7の(1)と同様にして、分散液を調製した。

(2) 分散性能の評価

上記(1)で調製した分散液を用いた他は、実施例IV-7の(2)と同様にして、分散性能の評価をした。評価結果を第IV-6表に示す。

〔実施例IV-9〕

(1) 分散液の調製

実施例IV-3の(1)において得られた重合体を用いた他は、実施例IV-7の(1)と同様にして、分散液を調製した。

(2) 分散性能の評価

上記(1)で調製した分散液を用いた他は、実施例IV-7の(2)と同様にして、分散性能の評価をした。評価結果を第IV-6表に示す。

第IV-6表

実施例	使用した重合体	吸光度
実施例 7	実施例 1 の重合体	0.125
実施例 8	実施例 2 の重合体	0.115
実施例 9	実施例 3 の重合体	0.140

### 産業上の利用分野

本発明のカルボン酸系共重合体架橋物は吸水性と生分解性を有し、吸水性樹脂として好適に利用される。また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、カルシウムイオン捕捉能力に優れ、また生分解性にも優れていることから、洗剤用ビルダーとして有用性が高い。そして、この不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を含有する洗剤組成物は、高い洗浄力と生分解性を兼ね備えている。さらに、この不飽和カルボン酸重合体からなる分散剤は、分散性と生分解性のいずれにも優れている。

## 請 求 の 範 囲

1. 不飽和モノカルボン酸系単量体及びキノン類からなる単量体成分から導かれる共重合体の架橋物であって、該共重合体中にキノン類を1～10モル%含有することを特徴とする不飽和カルボン酸系共重合体架橋物。
2. 不飽和モノカルボン酸系単量体が、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩である請求項1記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物。
3. キノン類が、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、アントラキノール、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノンおよびそれらに置換基を有する化合物から選ばれる少なくとも一種である請求項1又は2に記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物。
4. 不飽和カルボン酸系共重合体架橋物が生分解性吸水性樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物。
5. 不飽和モノカルボン酸系単量体、キノン類及び架橋剤を水溶媒中で、開始剤の存在下加熱して不飽和カルボン酸系共重合体架橋物を製造する際、全単量体に対して1～10モル%のキノン類を存在させることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物の製造方法。
6. 架橋剤が一分子中にカルボキシル基と反応しうる二個以上の水酸基、アミノ基又は不飽和基を有する水溶性化合物である請求項5記載の不飽和カルボン酸系共重合体架橋物の製造方法。
7. (a) プロトン核磁気共鳴スペクトルによる測定において、少なくとも $\delta$  6.4～7.5 ppmおよび $\delta$  1.0～3.2 ppmに吸収ピークを有し、 $\delta$  1.0～3.2 ppmの吸収ピークの積算値に対する $\delta$  6.

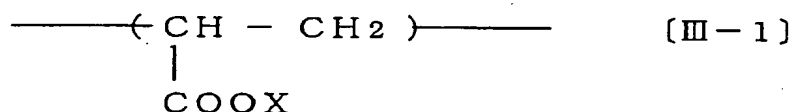
4～7. 5 ppmの吸収ピークの積算値の比が、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 0.3$ の範囲にあり、(b) 数平均分子量が500～1,000,000であり、(c) 水溶性を有するとともに、(d) カルシウムイオン捕捉能が150 mg CaCO<sub>3</sub>/g以上である不飽和カルボン酸重合体。

8. 請求項7に記載の不飽和カルボン酸重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー。

9. 請求項7に記載の不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を構成成分として含有する洗剤組成物。

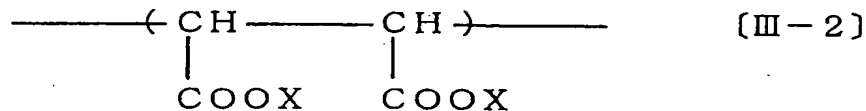
10. 請求項7に記載の不飽和カルボン酸重合体をアルカリで中和した重合体からなる分散剤。

11. (A) 下記一般式〔Ⅲ-1〕、



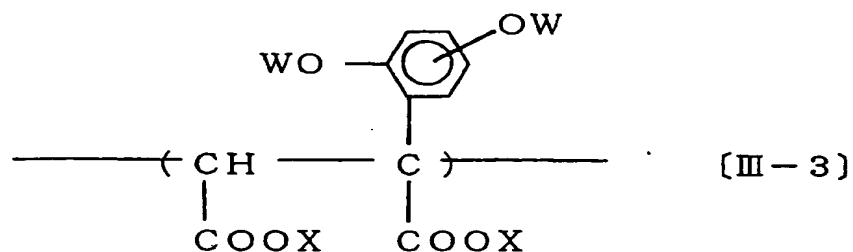
〔式〔Ⅲ-1〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位 (a) 30～99モル%、

(B) 下記一般式〔Ⅲ-2〕、

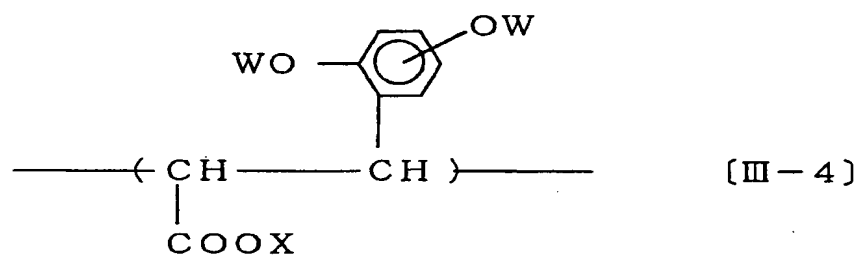


〔式〔Ⅲ-2〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位 (b) 0～69.9モル%、

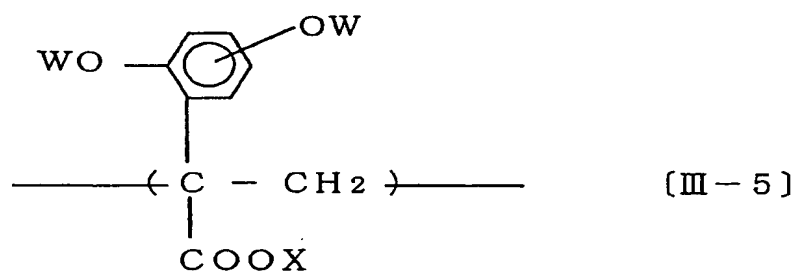
(C) 下記一般式〔Ⅲ-3〕、



〔式〔III-3〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位(c)と、下記一般式〔III-4〕、

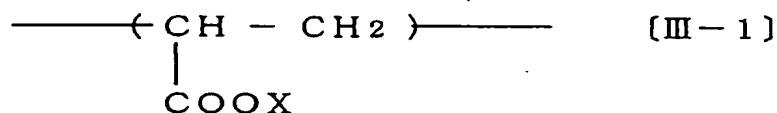


〔式〔III-4〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位(d)および下記一般式〔III-5〕、



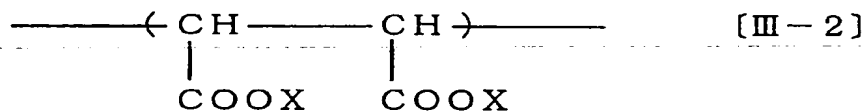
〔式〔Ⅲ－５〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（e）の合計0.1～50モル%の構造単位からなり、かつ、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体。

12. (A) 下記一般式〔Ⅲ－１〕、



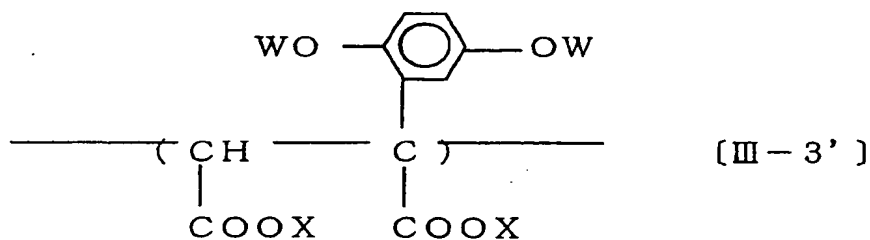
〔式〔Ⅲ－１〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位（a）30～99モル%、

(B) 下記一般式〔Ⅲ－２〕、

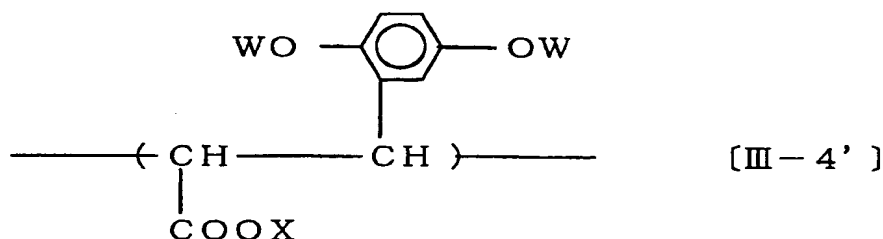


〔式〔Ⅲ－２〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位（b）0～69.9モル%、

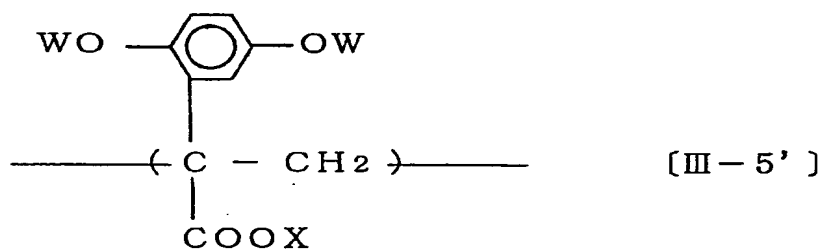
(C) 下記一般式〔Ⅲ－３′〕、



〔式〔Ⅲ－３’〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（c’）と、下記一般式〔Ⅲ－４’〕、



〔式〔Ⅲ－４’〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（d’）および下記一般式〔Ⅲ－５’〕、



〔式〔Ⅲ－５’〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位（e’）の合計0.1～50モル%の構造単位からなり、かつ、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体

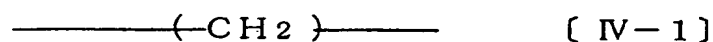
13. 請求項11又は12に記載の不飽和カルボン酸重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー。



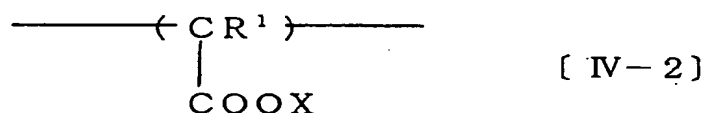
14. 請求項11又は12に記載の不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を構成成分として含有する洗剤組成物。

15. 請求項11又は12に記載の不飽和カルボン酸重合体をアルカリで中和した重合体からなる分散剤。

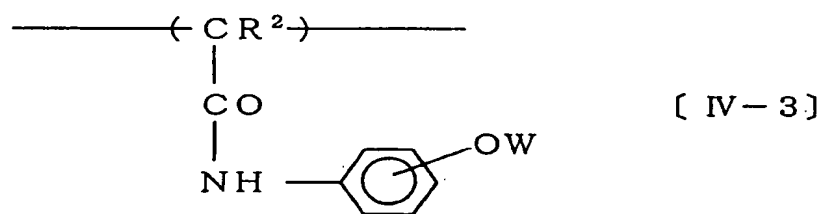
16. (A) 下記式〔IV-1〕、



で表される繰返し単位(a)と、(B) 下記一般式〔IV-2〕、

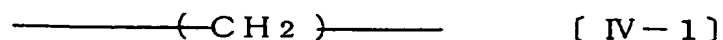


〔式〔IV-2〕中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を示し、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す。〕で表される繰返し単位(b)および(C) 下記一般式〔IV-3〕、

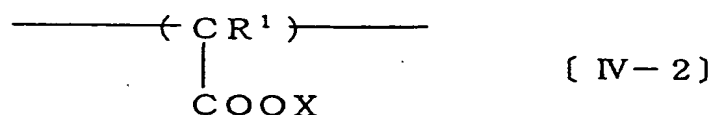


〔式〔IV-3〕中、 $R^2$ は水素原子またはメチル基を示す。Wは水素原子またはアルカリ金属原子を示す〕で表される繰返し単位(c)を有するとともに、該繰返し単位(c)で表される構成単位を全構成単位に対して0.25~50モル%含有してなり、かつ、数平均分子量が500~1,000,000である不飽和カルボン酸重合体。

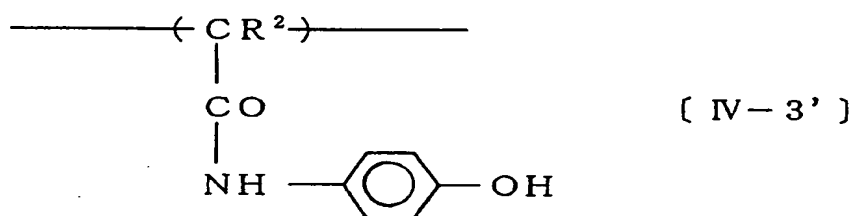
17. (A) 下記式〔IV-1〕、



で表される繰返し単位 (a) と、(B) 下記一般式〔IV-2〕、



〔式〔IV-2〕中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{X}$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す。〕で表される繰返し単位 (b) および (C) 下記一般式〔IV-3'〕、

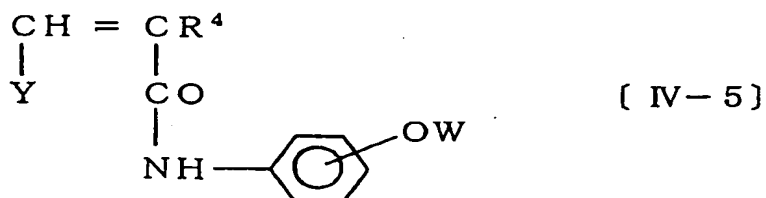


〔式〔IV-3'〕中、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基を示す。〕で表される繰返し単位 (c') を有するとともに、該繰返し単位 (c') で表される構成単位を全構成単位に対して0.25~50モル%含有してなり、かつ、数平均分子量が500~1,000,000である不飽和カルボン酸重合体。

18. 下記一般式〔IV-4〕、



〔式〔IV-4〕中、 $R^3$ は水素原子またはメチル基を示し、 $X$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、 $Y$ は水素原子または $COOX$ 基を示す。〕で表される不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸塩の1種または2種以上と、下記一般式〔IV-5〕、

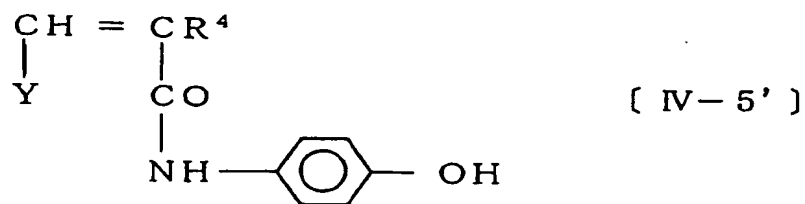


〔式〔IV-5〕中、 $R^4$ は水素原子またはメチル基を示し、 $Y$ は水素原子または $COOX$ 基（但し、 $X$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す）を示し、 $W$ は水素原子またはアルカリ金属原子を示す。〕で表される不飽和化合物を、重合開始剤の存在下に共重合する請求項16に記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

19. 下記一般式〔IV-4〕、



〔式〔IV-4〕中、 $R^3$ は水素原子またはメチル基を示し、 $X$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、 $Y$ は水素原子または $COOX$ 基を示す。〕で表される不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸塩の1種または2種以上と、下記一般式〔IV-5'〕、



〔式〔IV-5'〕中、 $R^4$ は水素原子またはメチル基を示し、 $Y$ は水素原子または $\text{COOX}$ 基（但し、 $X$ は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す）を示す。〕で表される不飽和化合物を、重合開始剤の存在下に共重合する請求項17に記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

20. 請求項16又は17に記載の不飽和カルボン酸重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー。

21. 請求項16又は17に記載の不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を構成成分として含有する洗剤組成物。

22. 請求項16又は17に記載の不飽和カルボン酸重合体をアルカリで中和した重合体からなる分散剤。

図 Ⅱ - 1

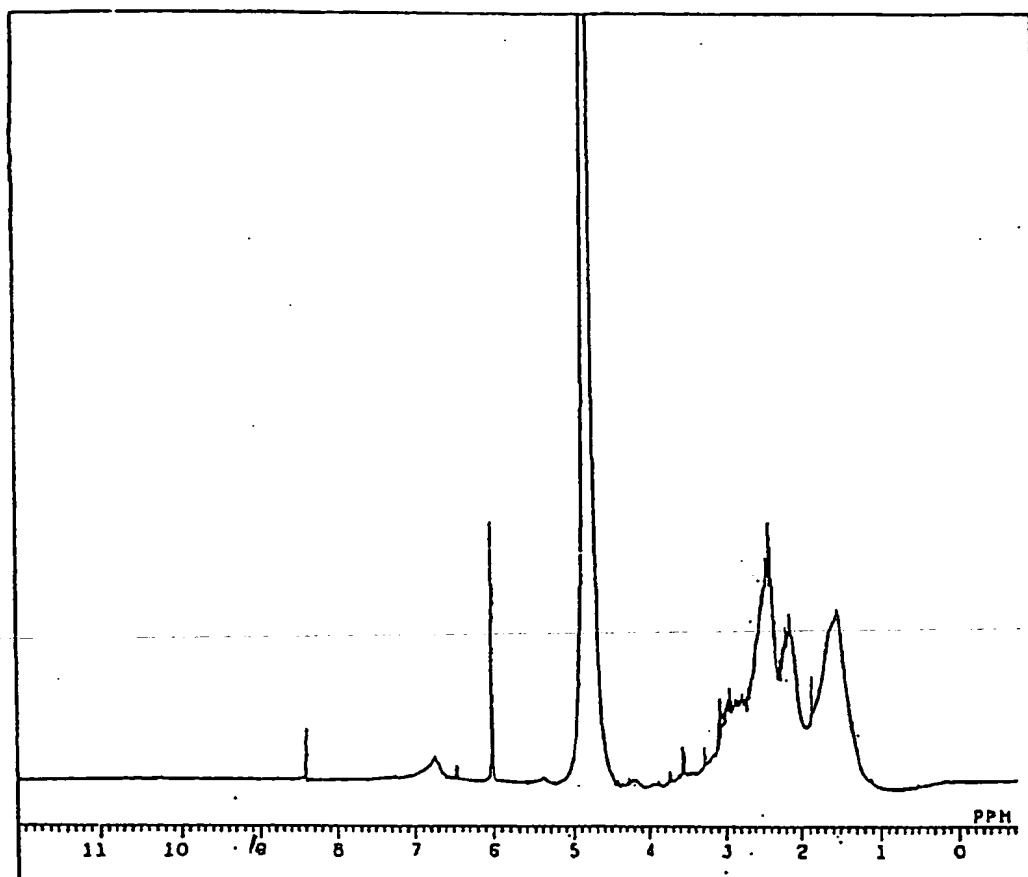


図 II - 2

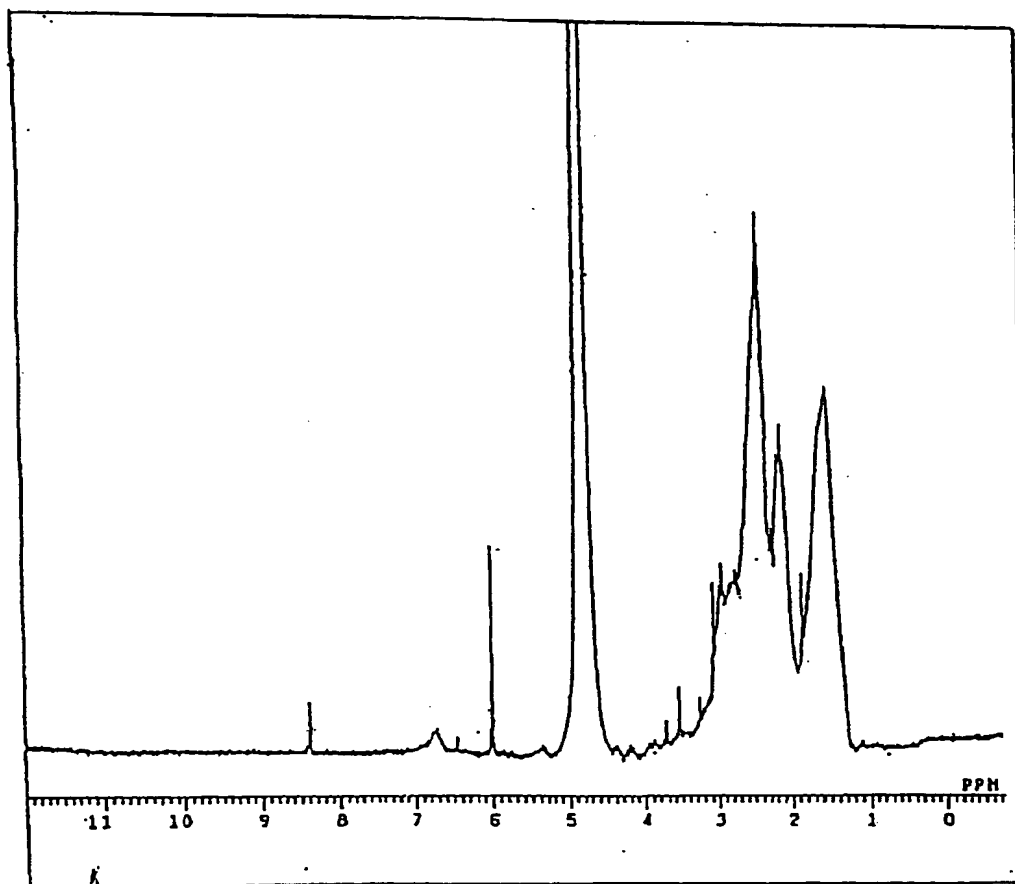


図 Ⅱ - 3

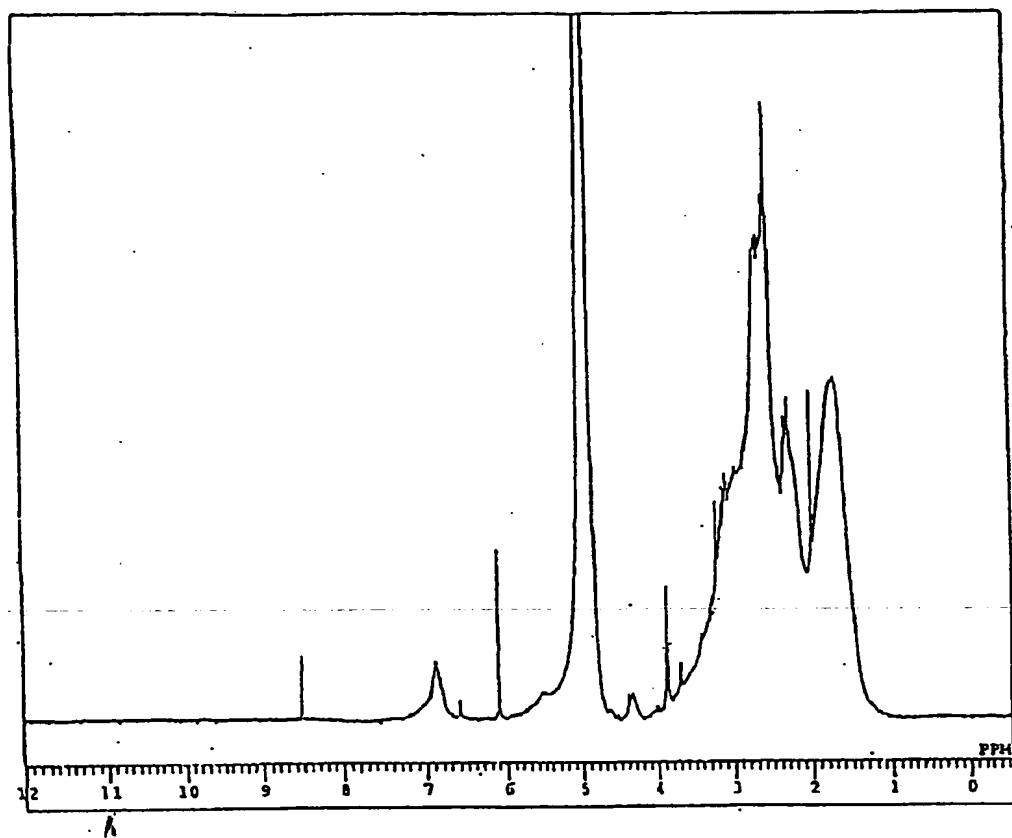


図 II - 4

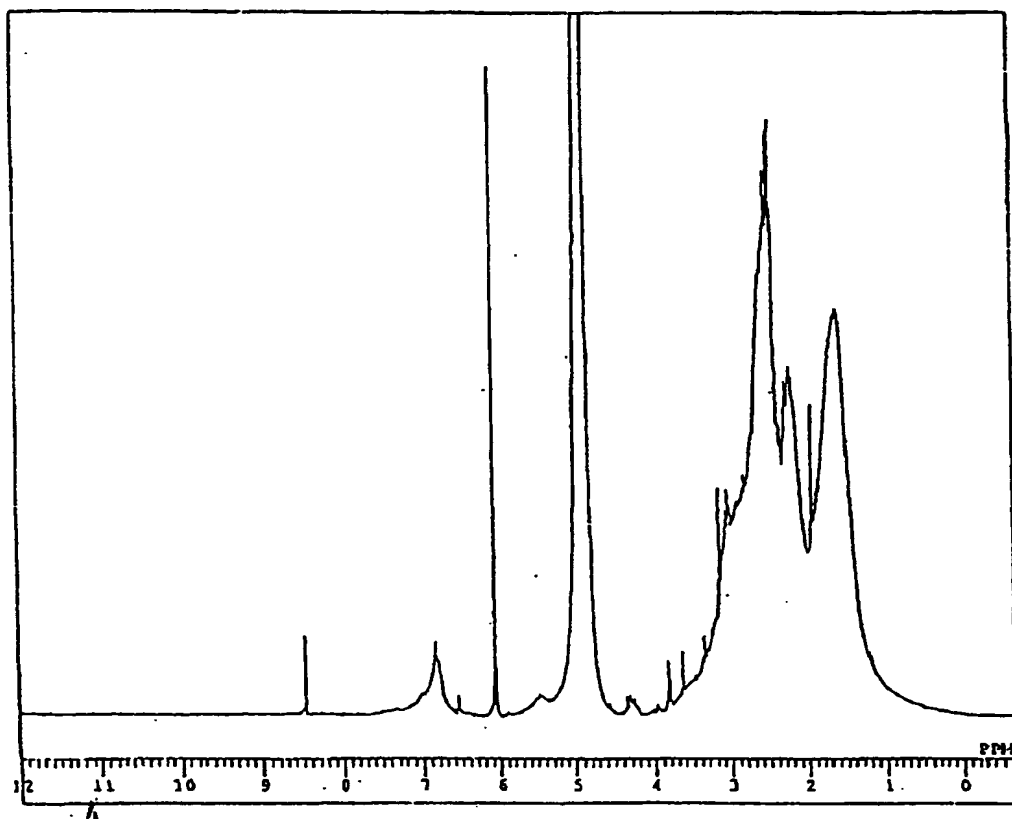




図 III - 1

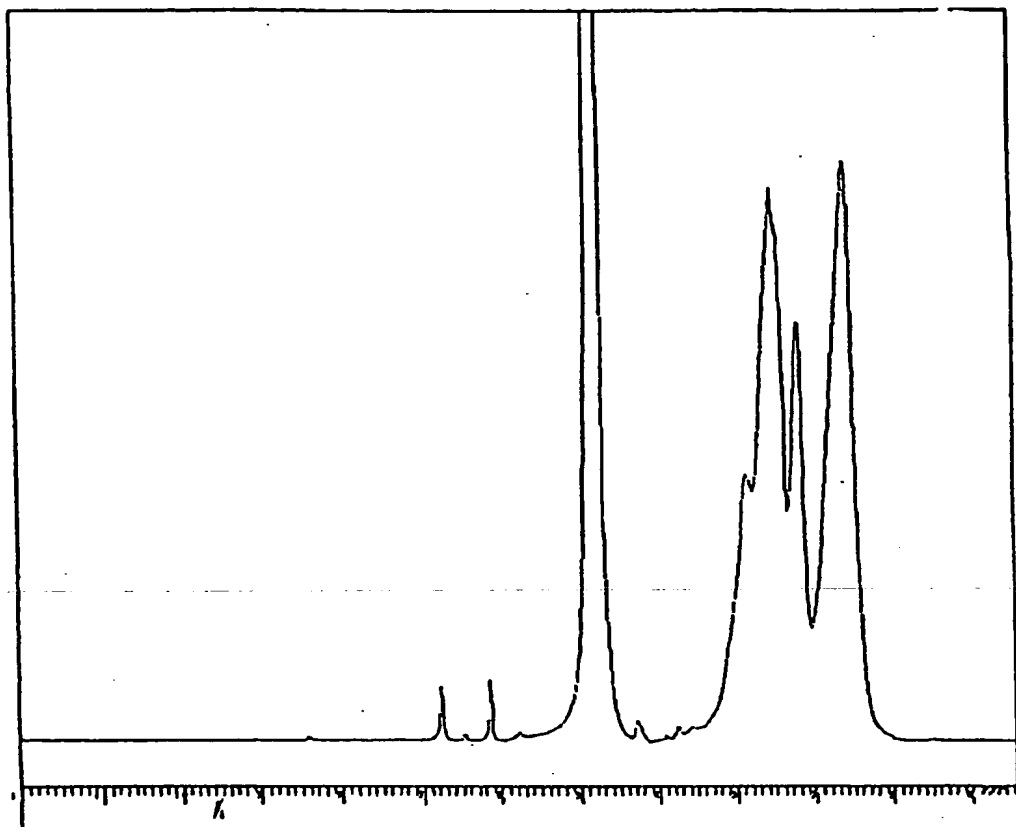
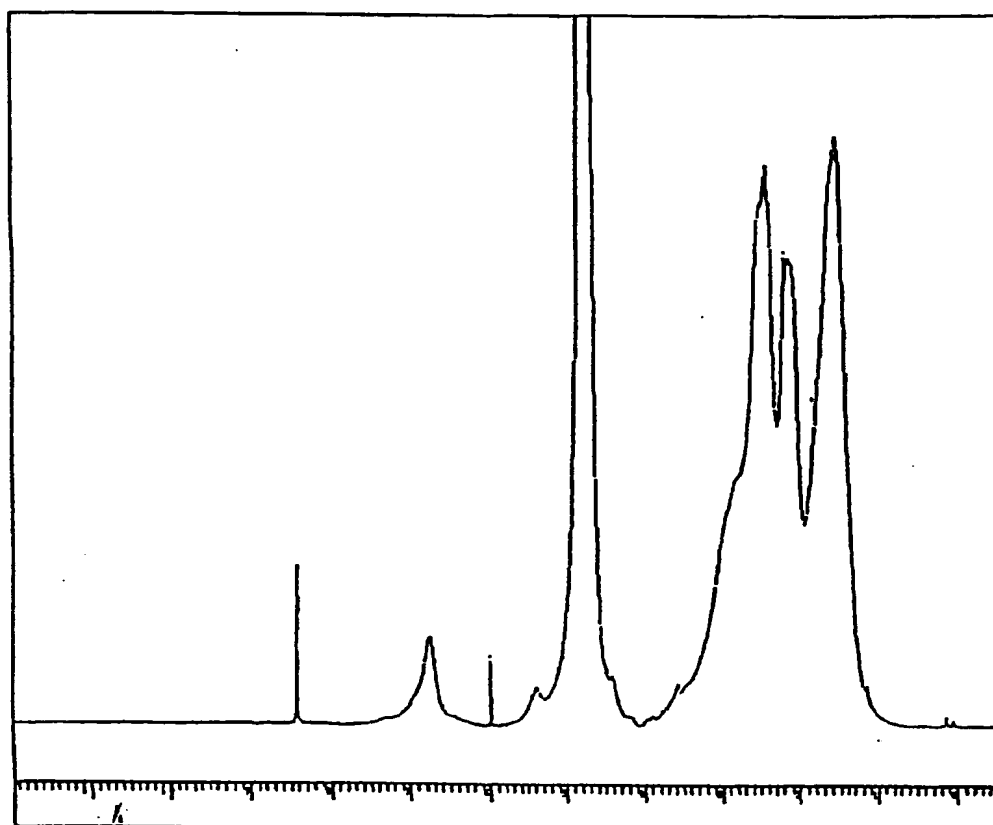
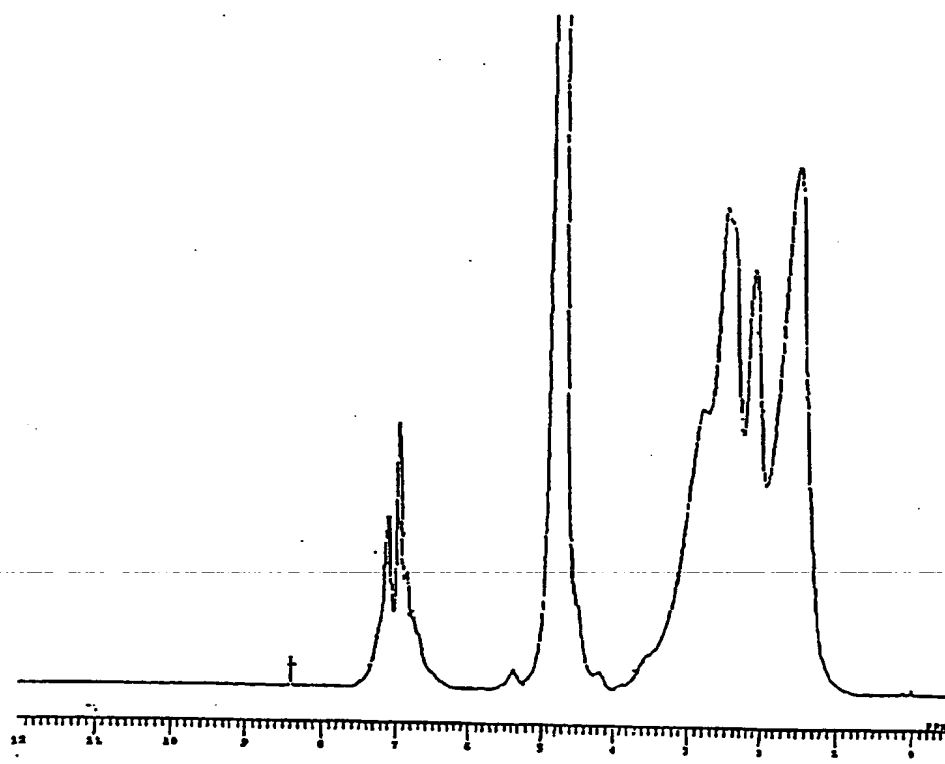


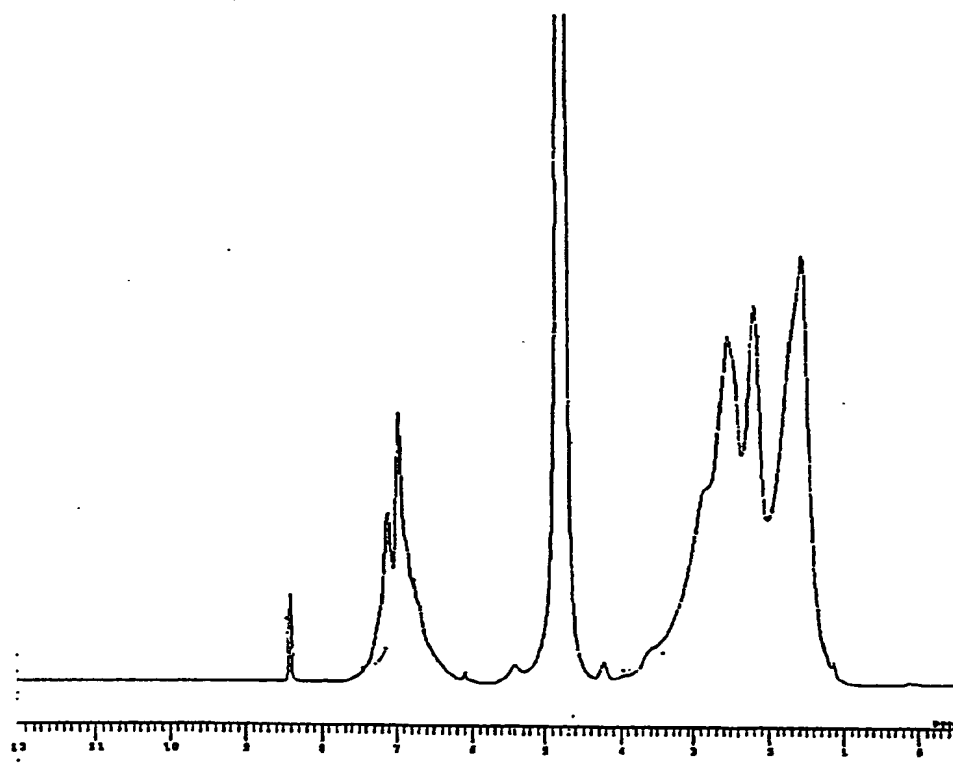
図 III - 2



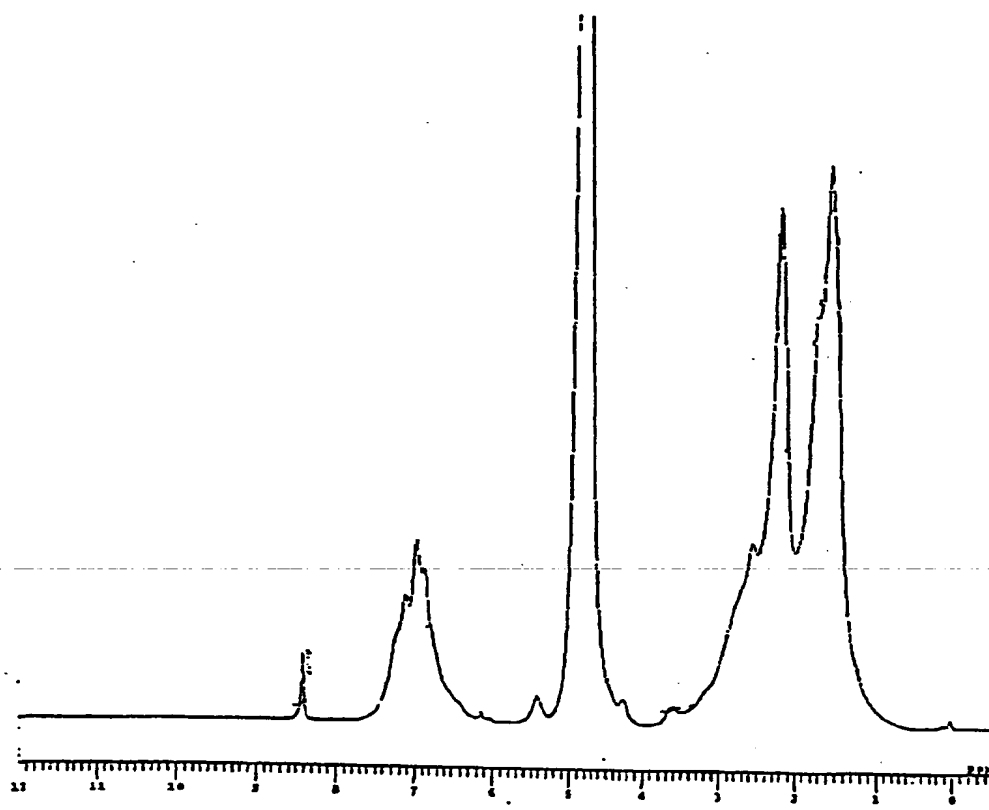
図IV-1



図IV-2



図IV-3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01781

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/00, C08F20/06, C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/00, C08F20/06, C11D3/37

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5191048, A (Rohm & Haas Company), 02 March, 1993 (02.03.93), Claims & EP, 497611, A & JP, 4-311706, A	1-22
A	EP, 429307, A2 (Rohm & Haas Company), 29 May, 1991 (29.05.91), Claims & JP, 3-177406	1-22
A	US, 5298570, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 March, 1994 (29.03.94), Claims & EP, 529910, A & JP, 5-239127, A	1-22
A	JP, 10-204119, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-22
A	JP, 10-195137, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims (Family: none)	1-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July, 2000 (11.07.00)

Date of mailing of the international search report

25 July, 2000 (25.07.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00, C08F20/06, C11D3/37

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F8/00, C08F20/06, C11D3/37

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5 1 9 1 0 4 8, A (Rohm & Haas Company), Mar. 2, 1993, (02.03.93), 特許請求の範囲 & EP, 4 9 7 6 1 1, A & JP, 4-311706, A	1-22
A	EP, 4 2 9 3 0 7, A2 (Rohm & Haas Company), 29.05.91 (29.05.91), 特許請求の範囲 & JP, 3-177406	1-22
A	US, 5 2 9 8 5 7 0, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.) Mar.	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.07.00

国際調査報告の発送日

25.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J 8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	29. 1994 (29. 03. 94) , 特許請求の範囲 & EP, 529910, A & JP, 5-239127, A	
A	JP, 10-204119, A (出光石油化学株式会社) 4. 8 月. 1998 (04. 08. 98) , 特許請求の範囲, 【000 1】 ファミリーなし	1-22
A	JP, 10-195137, A (出光興産株式会社) 28. 7月. 1998 (28. 07. 98) , 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-22

